(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0145809
(43) 공개일자 2015년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/12 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0074990
(22) 출원일자 2014년06월19일
심사청구일자 2015년06월25일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
신은지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이용호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

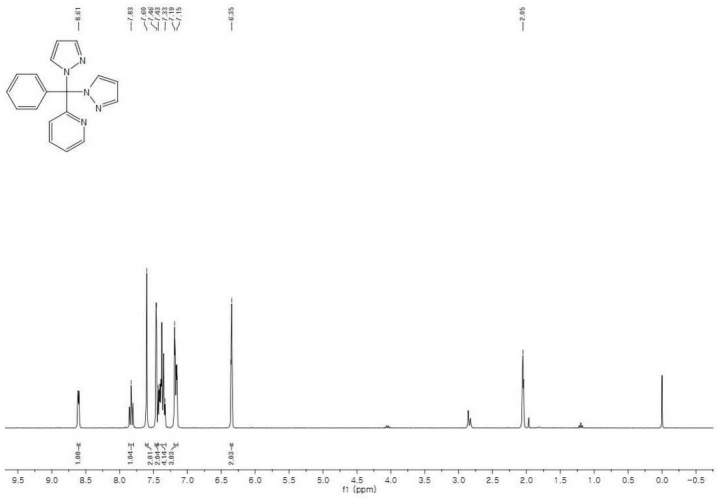
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **리간드 화합물, 유기크롬 화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법**

(57) 요 약

본 발명은 리간드 화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리간드 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 올리고머화 촉매 시스템은 올레핀의 올리고머화의 반응 조건에 따라 폴리올레핀 왁스의 형성 양을 보다 효과적으로 조절할 수 있도록 한다.

대 표 도



(72) 발명자

이기수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박진영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

사석필

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

손경선

대전광역시 서구 도안북로 125, 103동 905호 (도안동, 예미지아파트)

박종은

충청남도 논산시 중앙로492번길 5-3 (화지동)

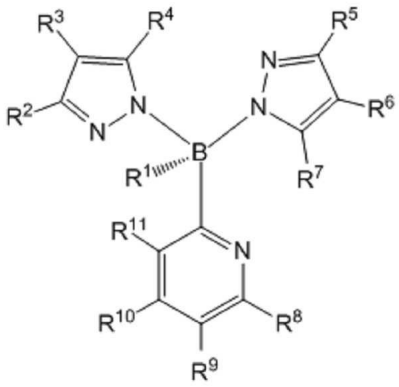
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

청구항 2

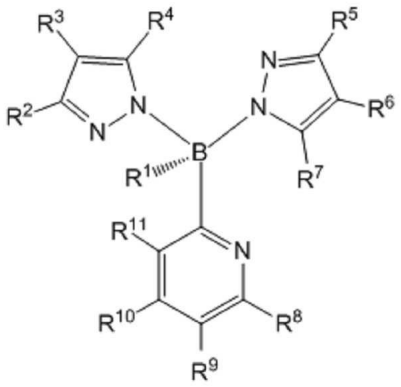
제 1 항에 있어서,

상기 R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 10의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기인, 리간드 화합물.

청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

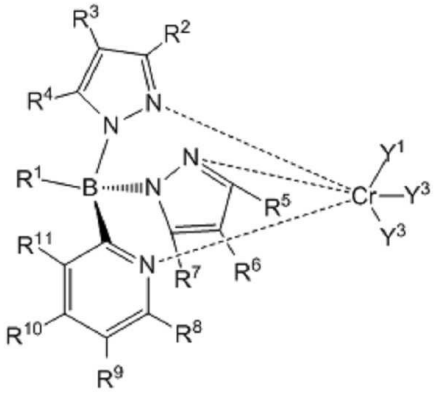
R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 착화합물:

[화학식 2]



B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이고,

Y^1, Y^2 및 Y^3는 각각 독립적으로 할로겐, 수소, 산소, 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기이다.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 10의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기인, 착화합물.

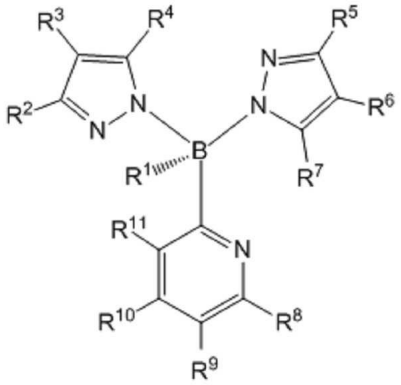
청구항 6

i) 크롬 소스, 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

ii) 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물 및 조촉매

를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 크롬 소스는 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III) 클로라이드 테트라하이드로퓨란, 크로뮴(III) 2-에틸헥사노에이트, 크로뮴(III) 아세테이트, 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 및 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 조촉매는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리이소프

로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminum), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미녹산(methylaluminoxane), 및 개질된 메틸알루미녹산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

청구항 9

제 6 항에 따른 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 단계는 0 내지 200 ℃의 온도 및 1 내지 300 bar의 압력 하에서 수행되는 올레핀의 올리고머화 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 올레핀은 에틸렌인 올레핀의 올리고머화 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리간드 화합물, 유기크롬 화합물, 상기 리간드 화합물 또는 유기크롬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1-헥센, 1-옥텐 등과 같은 선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin)은 세정제, 윤활제, 가소제 등으로 사용되며, 특히 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조시 폴리머의 밀도 조절을 위한 공단량체로 많이 사용된다.

[0003] 이러한 선형 알파-올레핀은 Shell Higher Olefin Process 를 통해 주로 생산되었다. 그러나, 상기 방법은 Schultz-Flory 분포에 따라 다양한 길이의 알파-올레핀이 동시에 합성되기 때문에, 특정 알파-올레핀을 얻기 위해서는 별도의 분리 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있었다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 에틸렌의 삼량화 반응을 통해 1-헥센을 선택적으로 합성하거나, 에틸렌의 사량화 반응을 통해 1-옥텐을 선택적으로 합성하는 방법이 제안되었다. 그리고, 이러한 선택적인 에틸렌의 올리고머화를 가능케 하는 촉매 시스템에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 하지만, 지금까지의 올레핀의 올리고머화 촉매 시스템은 촉매 활성과 알파-올레핀에 대한 선택성이 충분하지 못하였다. 그 뿐만 아니라, 이전의 촉매 시스템으로는 폴리올레핀 왁스의 제조 효율을 충분히 확보할 수 없어, 이에 대한 보완이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성을 나타내고 효과적인 폴리올레핀 왁스의 제조를 가능케 하는 신규한 리간드 화합물을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성을 나타내고 효과적인 폴리올레핀 왁스의 제조를 가능케 하는 신규한 크롬 착화합물을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물 또는 크롬 착화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템을 제공하기 위한 것이다.

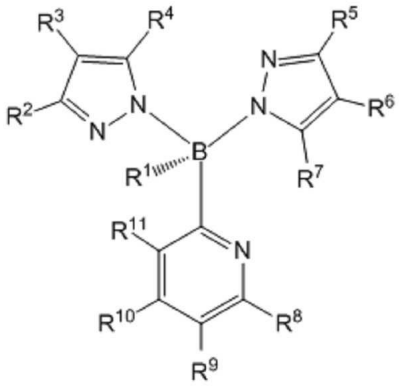
[0009] 또한, 본 발명은 상기 촉매 시스템을 이용한 올레핀의 올리고머화 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따르면,

[0011] 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물이 제공된다:

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

[0016] R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

[0017] R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

[0018] 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물이 제공된다.

[0019] 그리고, 본 발명에 따르면,

[0020] i) 크롬 소스, 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

[0021] ii) 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물 및 조촉매

[0022] 를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다.

[0023] 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 리간드 화합물 및 이를 포함하는 올레핀 올리고머화 촉매 시스템은 올레핀의 올리고머화의 반응 조건에 따라 폴리올레핀 왁스의 형성 양을 보다 효과적으로 조절할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 내지 4는 각각 본 발명의 합성예들에 따른 리간드 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 나타낸 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 구현 예들에 따른 리간드 화합물, 크롬 착화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

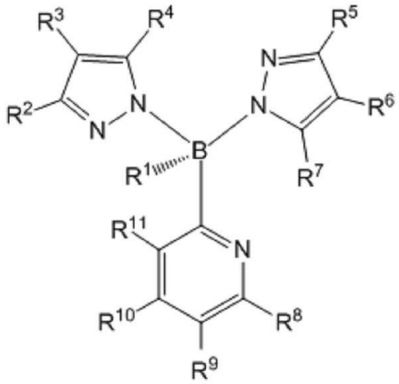
[0027] 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0028] 그리고, 본 명세서에서 '촉매 시스템'이라 함은 크롬 소스, 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분, 또는 대안적으로, 크롬 착화합물 및 조촉매의 2 성분이 동시에 또는 임의의 순서로 첨가되어 활성이 있는 촉매 조성물로 수득될 수 있는 상태의 것을 의미한다. 상기 촉매 시스템의 3 성분 또는 2 성분은 용매 및 단량체의 존재 또는 부존재 하에 첨가될 수 있으며, 담지 또는 비담지 상태로 사용될 수 있다.

[0029] **리간드 화합물**

[0030] 발명의 일 구현 예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물이 제공된다:

[0031] [화학식 1]

[0032] 

[0033] 상기 화학식 1에서,

[0034] B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)이고,

[0035] R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기이고,

[0036] R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

[0037] 본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 상기 리간드 화합물을 올레핀의 올리고머화용 촉매 시스템에 적용할 경우, 우수한 촉매 활성을 나타내면서도, 특히 보다 효과적으로 폴리올레핀 왁스의 생성량 조절을 가능케 함이 확인되었다. 상기 리간드 화합물은 NNN-타입 리간드를 바탕으로 새롭게 디자인된 화합물이다. 기존의 NNN-타입 리간드는 주로 1-헥센 또는 폴리에틸렌을 생성시키는 것에 비하여, 본 발명을 통해 제공되는 리간드 화합물은 반응 조건을 조절함에 따라 분자량이 다양한 폴리올레핀 왁스(예를 들어, 폴리에틸렌 왁스, 에틸렌 올리고머)를 보다 효과적으로 생성시킬 수 있다.

[0038] 한편, 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1에서 B는 탄소(C) 또는 실리콘(Si)일 수 있다.

[0039] 특히, 상기 화학식 1에서 R^1은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기일 수 있다. 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 및 아릴알킬기에 포함된 적어도 하나의 수소는 탄소

수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로겐 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다.

[0040] 그리고, 상기 화학식 1에서 R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있다. 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알콕시기에 포함된 적어도 하나의 수소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로겐 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 상기 R^2 내지 R^{11}은 각각 독립적으로 수소, 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 프로페닐(propenyl), 프로피닐(propynyl), 부틸(butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 2-메틸사이클로헥실(2-methylcyclohexyl), 2-에틸사이클로헥실(2-ethylcyclohexyl), 2-이소프로필사이클로헥실(2-isopropylcyclohexyl), 벤질(benzyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 자일릴(xylyl), o-메틸페닐(o-methylphenyl), o-에틸페닐(o-ethylphenyl), o-이소프로필페닐(o-isopropylphenyl), o-t-부틸페닐(o-t-butylphenyl), o-메톡시페닐(o-methoxyphenyl), o-이소프로폭시페닐(o-isopropoxyphenyl), 큐밀(cumyl), 메시틸(mesityl), 비페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트라세닐(anthracenyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 페녹시(phenoxy), 톨릴록시(tolyloxy), 디메틸아미노(dimethylamino), 티오메틸(thiomethyl), 또는 트리메틸실닐(trimethylsilyl) 그룹일 수 있다.

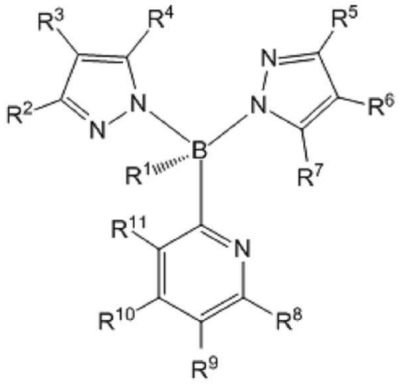
[0041] 이러한 리간드 화합물은 전술한 범위에서 다양한 조합으로 구현될 수 있다. 그리고, 상기 리간드 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예 부분에서 상술한다.

[0042] **<u>크롬 착화합물</u>**

[0043] 한편, 본 발명의 다른 구현 예에 따르면,

[0044] 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물이 제공된다:

[0045] [화학식 1]



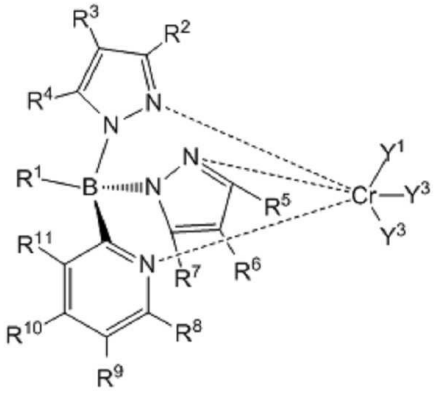
[0046]

[0047] 상기 화학식 1에서, B, R^1, 및 R^2 내지 R^{11}에 대한 정의는 상술한 내용으로 갈음한다.

[0048] 상기 크롬 착화합물은 상술한 리간드 화합물의 크롬 착화합물(complex compound)로서, 크롬 소스의 크롬(Cr)이 상기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 배위 결합을 이룬 형태를 갖는다.

[0049] 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 크롬 착화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0050] [화학식 2]



[0051]

[0052] 상기 화학식 2에서,

[0053] B, R^1, 및 R^2 내지 R^{11}에 대한 정의는 상기 화학식 1에서와 동일하고,

[0054] Y^1, Y^2 및 Y^3는 각각 독립적으로 할로겐, 수소, 산소, 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기이다.

[0055] 이러한 크롬 착화합물은 올레핀의 올리고머화 반응용 촉매 시스템에 적용되어 우수한 촉매 활성과 향상된 폴리올레핀 왁스 합성 효율을 나타낼 수 있다. 이러한 크롬 착화합물은 상기 리간드 화합물을 제조하기 위한 통상의 방법으로 합성될 수 있다.

[0056] **<u>올레핀 올리고머화용 촉매 시스템</u>**

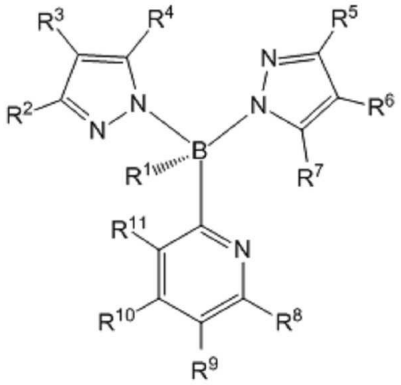
[0057] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면,

[0058] i) 크롬 소스, 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

[0059] ii) 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물에 포함된 둘 이상의 질소(N)에 크롬(Cr)이 배위된 착화합물 및 조촉매

[0060] 를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다:

[0061] [화학식 1]



[0062]

[0063] 상기 화학식 1에서, B, R^1, 및 R^2 내지 R^{11}에 대한 정의는 상술한 내용으로 갈음한다.

[0064] 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템은 i) 크롬 소스, 상술한 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분계 촉매 시스템, 또는 ii) 상술한 크롬 착화합물 및 조촉매를 포함하는 2 성분계 촉매 시스템일 수 있다.

[0065] 상기 촉매 시스템에 있어서, 상기 크롬 소스는 크롬의 산화 상태가 0 내지 6인 유기 또는 무기 크롬 화합물로서, 예를 들어 크롬 금속이거나, 또는 임의의 유기 또는 무기 라디칼이 크롬에 결합된 화합물일 수 있다. 여기서, 상기 유기 라디칼은 라디칼당 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 에스테르, 케톤, 아미도 라디칼 등일 수 있고, 상기 무기 라디칼은 할라이드, 황산염, 산화물 등일 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 상기 크롬 소스는 올레핀의 올리고머화에 높은 활성을 나타낼 수 있고 사용 및 입수가 용이한 화합물로서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III) 클로라이드 테트라하이드로퓨란, 크로뮴(III) 2-에틸헥사노에이트, 크로뮴(III) 아세테이트, 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 및 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0067] 그리고, 상기 촉매 시스템에 포함되는 조촉매는 상기 크롬 소스와 상기 리간드의 배위 결합에 의해 형성된 크롬 착화합물, 또는 상기 유기크롬 화합물을 활성화시킬 수 있는 임의의 유기금속 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적으로 전이금속 화합물의 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 이용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고 적용될 수 있다.

[0068] 예를 들어, 상기 조촉매는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다:

[0069] [화학식 3]

[0070] $-[Al(R^{31})-O]_c-$

[0071] 상기 화학식 3에서, R^{31}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이고,

[0072] [화학식 4]

[0073] $D(R^{41})_3$

[0074] 상기 화학식 4에서, D는 알루미늄 또는 보론이고, R^{41}은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[0075] [화학식 5]

[0076] $[L-H]^+[Q(E)_4]^-$

[0077] 상기 화학식 5에서,

[0078] L은 중성 루이스 염기이고, $[L-H]^+$는 브론스테드 산이며, Q는 +3 형식 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고, E는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0079] 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등의 알킬알루미녹산일 수 있다. 그리고, 상기 알킬알루미녹산이 2종 이상 혼합된 개질된 알킬알루미녹산(MMAO)일 수도 있다.

[0080] 그리고, 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

[0081] 또한, 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 트리에틸암모니움테트라페닐보론, 트리부틸암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라페닐보론, 트리프로필암모니움테트라페닐보론, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트

리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐 보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모니움테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,트리부틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보니움테트라페닐보론, 트리페닐카보니움테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보론 등 일 수 있다.

[0082] 또한, 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 유기붕소 화합물, 유기마그네슘 화합물, 유기아연 화합물, 유기리튬 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일 구현 예에 따르면, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminum), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미녹산(methylaluminoxane), 및 개질된 메틸알루미녹산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0083] 한편, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들의 함량비는 촉매 활성과 선형 알파-올레핀에 대한 선택도 등을 고려하여 결정될 수 있다. 일 구현 예에 따르면, 상기 3 성분계 촉매 시스템인 경우, 상기 리간드 화합물: 크롬 소스: 조촉매의 몰비는 약 1:1:1 내지 10:1:10,000, 또는 약 1:1:100 내지 5:1:3,000으로 조절되는 것이 유리하다. 그리고, 상기 2 성분계 촉매 시스템인 경우, 상기 크롬 착화합물: 조촉매의 몰비는 1:1 내지 1:10,000, 또는 1:1 내지 1:5,000, 또는 1:1 내지 1:3,000으로 조절되는 것이 유리하다.

[0084] 그리고, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들은 동시에 또는 임의 순서로, 적절한 용매 및 단량체의 존재 또는 부재 하에 첨가되어 활성이 있는 촉매 시스템으로 작용할 수 있다. 이때, 적합한 용매로는 헵탄, 톨루엔, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 메탄올, 아세톤 등이 사용될 수 있다.

[0085] 또한, 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 촉매 시스템은 담체를 더욱 포함할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1의 리간드 화합물은 담체에 담지된 형태로 에틸렌 올리고머화에 적용될 수 있다. 상기 담체는 통상의 담지 촉매에 적용되는 금속, 금속 염 또는 금속 산화물 등일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등일 수 있으며, Na_2O, K_2CO_3, $BaSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ 등과 같은 금속의 산화물, 탄산염, 황산염, 질삼염 성분을 포함할 수 있다.

[0086] **상기 촉매 시스템을 이용한 올레핀의 올리고머화 방법**

[0087] 한편, 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상기 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

[0088] 본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 올레핀(예를 들어, 에틸렌)을 원료로 전술한 촉매 시스템과 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 불활성 용매의 존재 또는 부재 하에서의 균질 액상 반응, 또는 상기 촉매 시스템이 일부 용해되지 않거나 전부 용해되지 않은 형태인 슬러리 반응, 또는 생성물인 알파-올레핀이 주 매질로 작용하는 벌크상 반응, 또는 가스상 반응으로 수행될 수 있다.

[0089] 그리고, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 불활성 용매 하에서 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 불활성 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, n-헥산, 1-헥

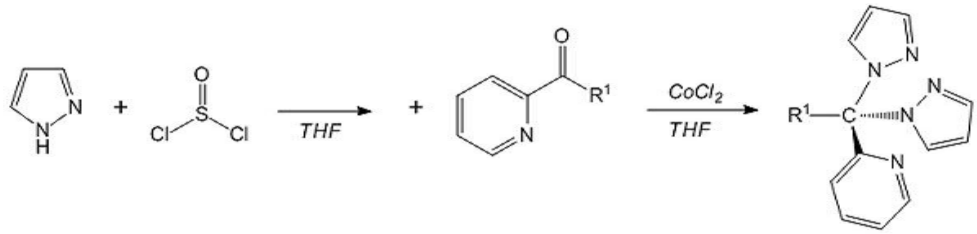
센, 1-옥텐 등일 수 있다.

[0090] 그리고, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 약 0 내지 200 ℃, 또는 약 0 내지 150 ℃, 또는 약 30 내지 100 ℃, 또는 약 50 내지 100 ℃의 온도 하에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 반응은 약 1 내지 300 bar 또는 2 내지 150 bar의 압력 하에서 수행될 수 있다.

[0091] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0092] **합성예**

[0093] **(리간드 화합물의 합성에 대한 대표 scheme)**



[0094]

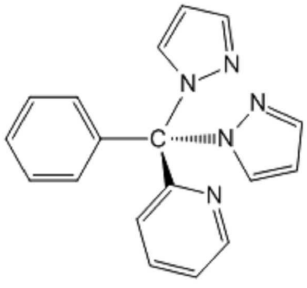
[0095] 모든 반응은 Schlenk technique 또는 glovebox를 이용하여 N_2 하에서 진행되었다. 50ml Schlenk flask에 NaH (10mmol)과 tetrahydrofuran(10ml)을 넣고 0℃에서 교반하였다. 여기에 pyrazole (10mmol)을 10분에 걸쳐 천천히 넣고, 이후 40분 동안 0℃에서 계속 교반하여 연한 노락색의 solution을 얻었다. 여기에 thionyl chloride (5mmol)를 dropwise addition하였다.

[0096] 한 시간 교반 후, 적절한 ketone 또는 aldehyde (5mmol)와 $CoCl_2$ (ketone/aldehyde에 대해 5mol%)를 넣고 밤새 reflux하였다. 반응 온도를 상온으로 내린 후 cobalt 촉매를 quench 1:1 비율로 diethyl ether와 물을 넣어주고 45분 동안 교반하였다. 물층을 diethyl ether로 세 번 extraction하여 organic layer를 모아서 sodium sulfate로 dry하고 filter하였다. 용매를 제거한 후 얻어지는 고체를 column chromatography로 정제하였다. 리간드 분석은 d_6-acetone에서 ^1H NMR로 분석하였다.

[0097] **(합성예 1: 리간드 화합물 L-01의 합성)**

[0098] 상기 합성 방법에서 ketone으로 phenyl(pyridin-2-yl)methanone을 사용하여 하기 리간드 화합물 L-01을 합성하였다 (수율 66%). 상기 화합물 L-01에 대한 NMR 스펙트럼은 도 1에 나타내었다.

[0099] [L-01]

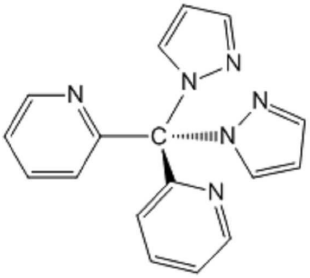


[0100]

[0101] **(합성예 2: 리간드 화합물 L-02의 합성)**

[0102] 상기 합성 방법에서 ketone으로 di(pyridin-2-yl)methanone을 사용하여 하기 리간드 화합물 L-02를 합성하였다 (수율 57%). 상기 화합물 L-02에 대한 NMR 스펙트럼은 도 2에 나타내었다.

[0103] [L-02]

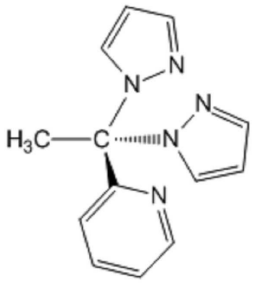


[0104]

[0105] **(합성예 3: 리간드 화합물 L-03의 합성)**

[0106] 상기 합성 방법에서 ketone으로 1-(pyridin-2-yl)ethanone을 사용하여 하기 리간드 화합물 L-03를 합성하였다 (수율 15%). 상기 화합물 L-03에 대한 NMR 스펙트럼은 도 3에 나타내었다.

[0107] [L-03]

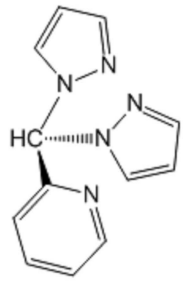


[0108]

[0109] **(합성예 4: 리간드 화합물 L-04의 합성)**

[0110] 상기 합성 방법에서 aldehyde로 picolinaldehyde을 사용하여 하기 리간드 화합물 L-04를 합성하였다 (수율 33%). 상기 화합물 L-04에 대한 NMR 스펙트럼은 도 4에 나타내었다.

[0111] [L-04]



[0112]

[0113] **제조예 1**

[0114] 아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg, 0.05 mmol)와 합성예 1에 따른 리간드 (0.1 mmol)를 플라스크에 담은 후, 여기에 10 ml의 톨루엔을 넣고 교반하여 5 mM의 촉매 용액을 준비하였다.

[0115] 진공 및 160 ℃의 온도 조건 하에서 하루 동안 건조시킨 100 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하였다. 상기 반응기의 온도를 60 ℃로 내리고 내부를 아르곤 가스로 치환한 뒤, 46 ml의 톨루엔 및 2 ml의 메틸알루미녹산 (10 wt% toluene solution, Al/Cr=300)을 주입하였다. 그리고, 준비된 촉매 용액 2 ml (10 마이크로몰 Cr)를 상기 반응기에 주입하였다. 이어서 45℃로 가열된 oil bath에 반응기를 담그고, 45 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 벨브를

열어 반응기 안을 에틸렌 가스로 채웠고, 600 rpm으로 교반을 시작하였다. 약 15분 후 에틸렌 라인의 벨브를 잠그고, 0 ℃까지 냉각시켰다. 반응기 내부의 가스를 밴트시킨 후, GC-FID 분석을 위해 internal standard로 0.5 ml의 노난(noname)을 첨가하고 약 5 분 동안 교반하였다. 그리고 반응기를 열어서 액체 부분을 2 ml 정도 취하여 물로 quenching 하였고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 샘플을 만들었다. 그리고 liquid product의 distribution을 GC로 분석하였다. 또한 남은 반응액에 ethanol/HCl (10 vol% of aqueous 12M HCl solution) 300 ml를 넣어 교반하고 필터하여 고체의 양을 분석하였다. 그리고, 상기 분석 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0116] **제조예 2 내지 4**

[0117] 합성예 1에 따른 리간드 대신 합성예 2 내지 4에 따른 리간드를 각각 사용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0118] **제조예 5 내지 8**

[0119] 합성예 1에 따른 리간드 대신 합성예 2에 따른 리간드를 사용하고 반응 조건을 달리한 것(예를 들어, 조촉매로 개질된 메틸알루미녹산을 사용하는 등)을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다. 이때 반응 조건과 반응 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0120]

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4
리간드		합성예 1	합성예 2	합성예 3	합성예 4
촉매 활성 (kg/molCr/hr)		211	1984	1242	1515
PE wax	wt%	68.5	43.0	93.9	94.5
	Mn	1746	1574	5610	18770
	Mw	30429	24145	14340	253200
	PDI	17.4	15.3	25.5	13.5

표 2

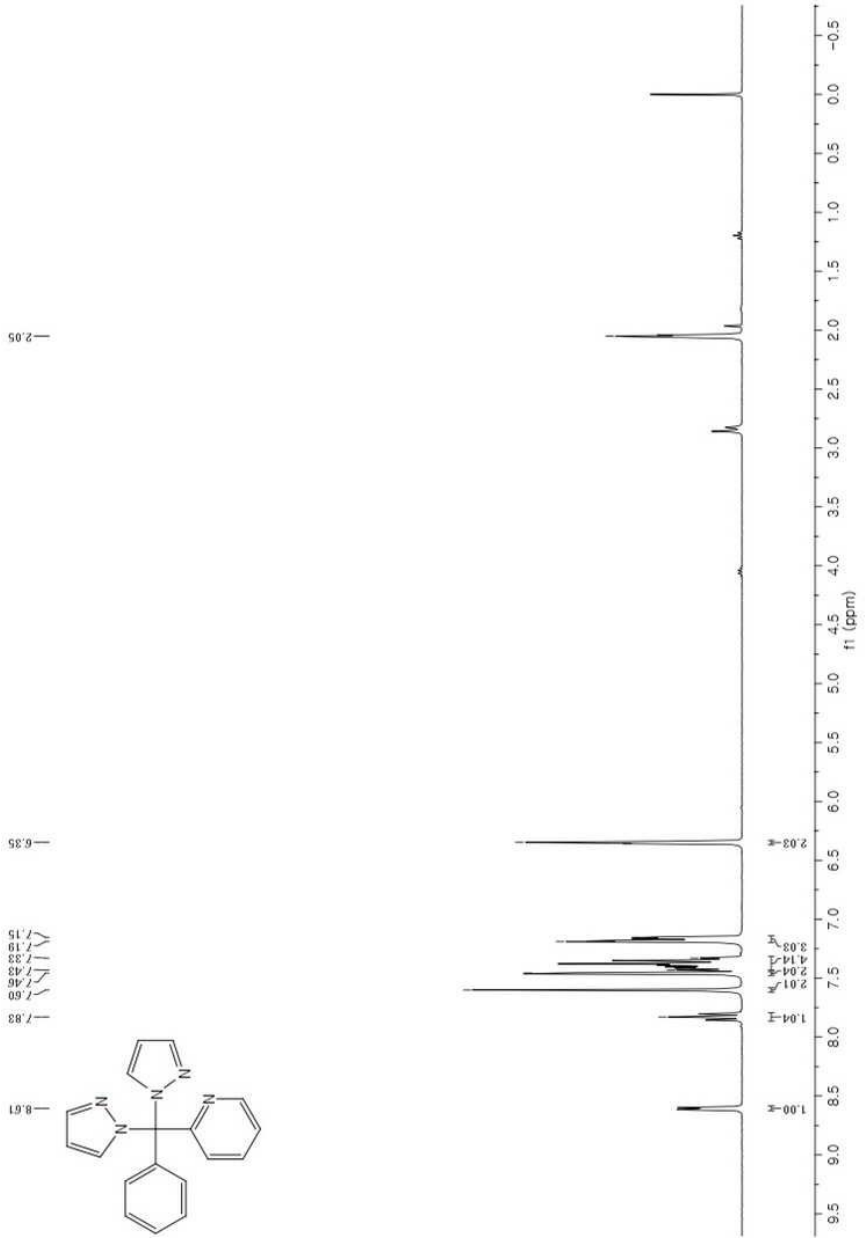
[0121]

		제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8
리간드		합성예 2	합성예 2	합성예 2	합성예 2
Cr source		$Cr(acac)_3$	$Cr(acac)_3$	$Cr(acac)_3$	$CrCl_3(THF)_3$
Ligand/Cr mole ratio		2	2	1.1	2
조촉매		MMAO	MAO	MAO	MAO
Temperature (℃)		45	80	45	45
Pressure (bar)		45	30	45	45
촉매 활성 (kg/molCr/hr)		2381	1911	1662	384
PE wax	wt%	92.2	24.9	84.0	91.8
	Mn	875	15589	1621	1553
	Mw	1321	24241	8618	208346
	PDI	1.5	1.6	5.3	134.2

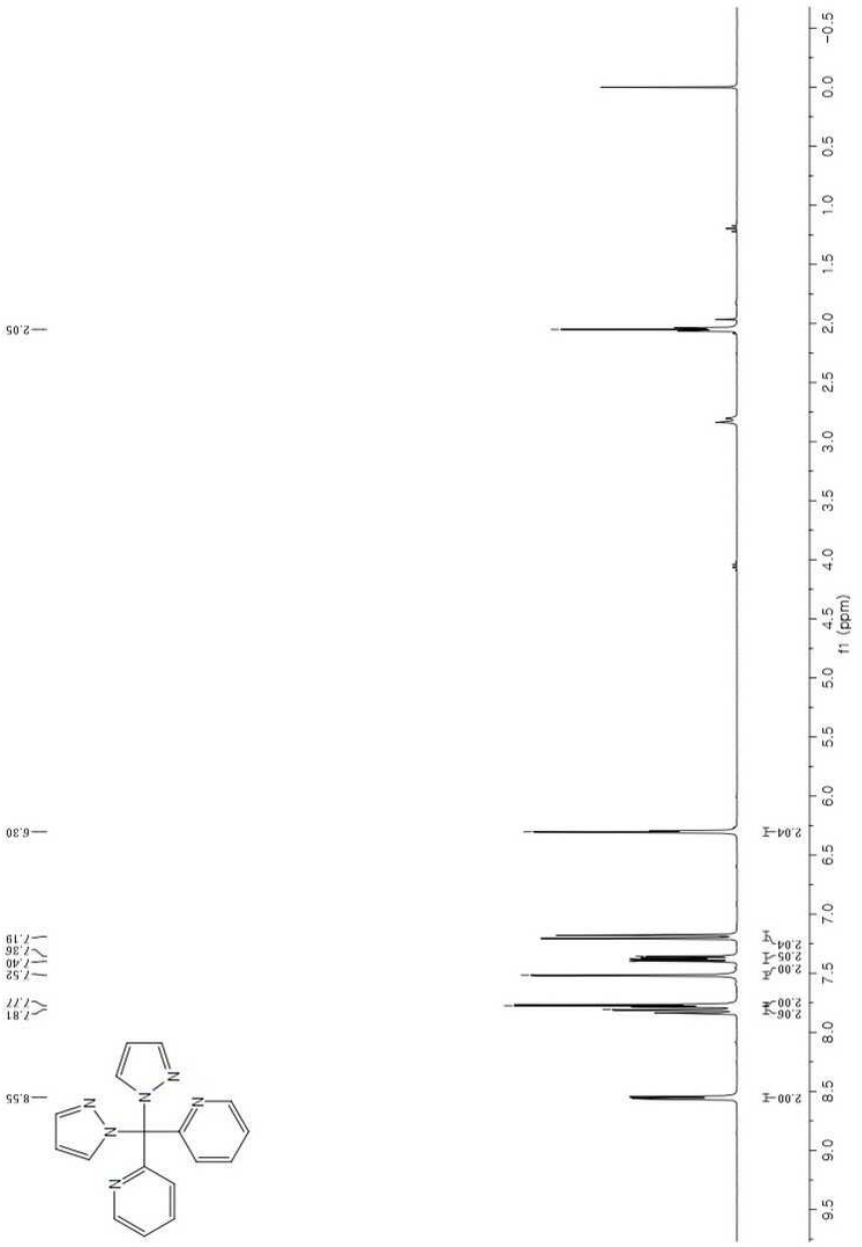
[0122] 상기 표 1을 참고하면, 합성예 1 내지 4의 화합물을 리간드로 사용한 제조예 1 내지 4는 촉매 활성이 높게 나타났고, 반응 조건에 따라 PE wax의 형성 양을 보다 효과적으로 조절할 수 있는 것으로 확인되었다.

도면

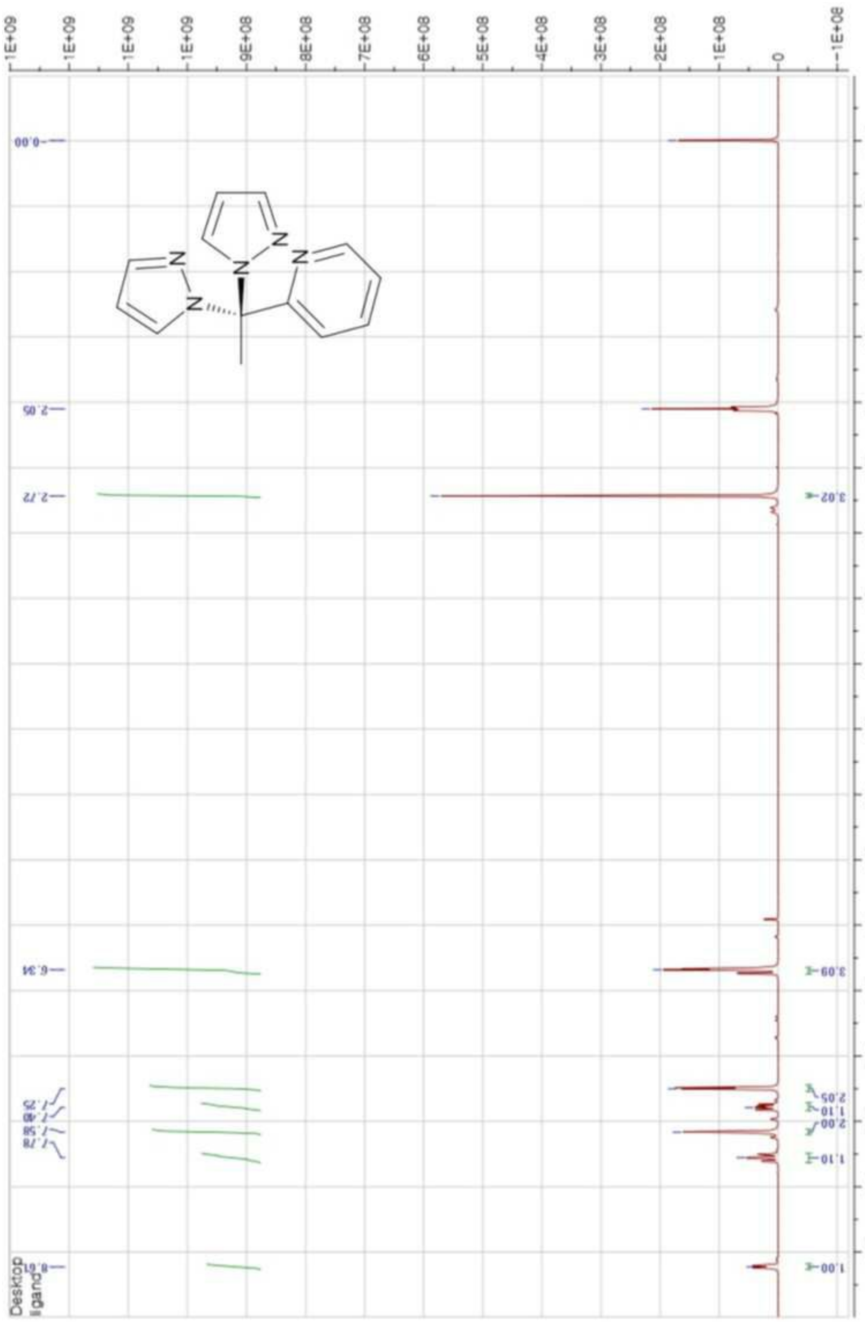
도면1


8.67
7.83
7.60
7.46
7.43
7.33
7.19
7.15
6.35
2.05
1.00
2.03
3.03
4.14
2.04
2.01
1.04
f1 (ppm)

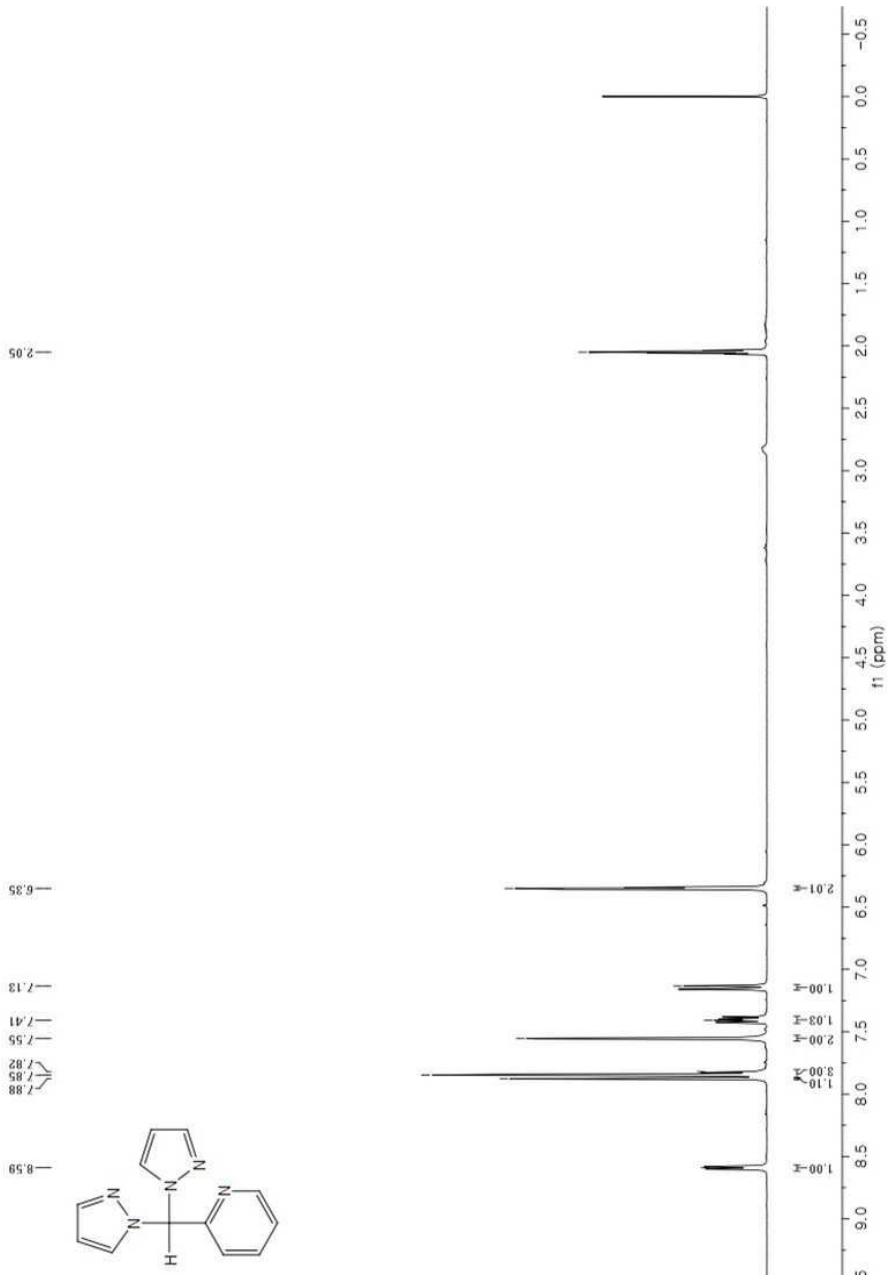
도면2


2.05
6.30
7.19
7.36
7.40
7.52
7.77
7.81
8.55
2.04
2.04
2.05
2.00
2.00
2.06
2.00
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0
9.5
f1 (ppm)

도면3



도면4


8.59
7.88
7.85
7.82
7.55
7.41
7.13
6.35
2.05
1.00
1.03
2.00
3.00
1.10
2.01
1.00
f1 (ppm)
N
N
N
N
H