



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월04일
(11) 등록번호 10-2428767
(24) 등록일자 2022년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0062436
(22) 출원일자 2017년05월19일
심사청구일자 2020년01월03일
(65) 공개번호 10-2018-0008268
(43) 공개일자 2018년01월24일
(30) 우선권주장
1020160089159 2016년07월14일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
RU2556636 C1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이지오센트릭 주식회사
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가)
(72) 발명자
수지쓰 수데반
대한민국 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325
SK이노베이션 글로벌테크놀로지
심소희
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글
로벌테크놀로지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **에틸렌의 올리고머화 방법**

(57) 요약

본 발명은 에틸렌의 올리고머화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 주축매의 종류 및 투입 조건을 조절하여, 2종 이상의 알루미늄 함유 조축매 혼합물과 함께 투입함에 따라 폴리에틸렌의 생산량을 효과적으로 저감시킬 수 있을 뿐 아니라 비약적으로 향상된 축매활성을 유도하여 에틸렌 분위기 하에서 높은 선택도로 1-헥센과 1-옥텐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/52 (2013.01)
C08F 4/6428 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65916 (2013.01)

(72) 발명자

박효승

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

김선영

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

이상익

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

이한솔

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

(56) 선행기술조사문헌

W02014094114 A1*
KR101065596 B1
JP2007056002 A
RU2581052 C1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄옥산과 알킬 알루미늄 화합물을 혼합하여 조촉매 혼합물을 제조하는 단계;

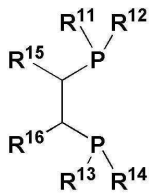
상기 조촉매 혼합물과 전이금속을 포함하는 착체 형태의 주촉매를 각각 또는 이들을 혼합하여 반응기 내에 투입하는 단계;

상기 반응기 내에 에틸렌을 투입하는 단계; 및

상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계를 포함하는 에틸렌의 올리고머화 방법으로,

상기 주촉매는 전이금속과 하기 화학식 2로 표시되는 헤테로원자 리간드가 배위결합된 착체인, 에틸렌의 올리고머화 방법:

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

R¹¹ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌이며;

R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌이거나, R¹⁵과 R¹⁶은 서로 결합되어 지방족 고리를 형성할 수 있으며;

상기 치환은 각각 독립적으로 (C1-C30)하이드로카빌, (C1-C30)헤테로하이드로카빌 및 할로젠으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 치환기로 치환되는 것이다].

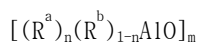
청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 변형 메틸알루미늄옥산이고,

상기 알킬 알루미늄 화합물은 이소부틸알루미늄옥산, 테트라소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 디소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄에서 선택되는 하나 이상인 에틸렌의 올리고머화 방법:

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로젠으로 치환된 하이드로카빌, 또는 할로젠이고;

n은 0과 1 사이의 수이고;

m은 1 이상의 정수이다].

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전이금속은 크롬인 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 조촉매 혼합물을 상기 주촉매 1몰을 기준으로, 1 내지 10000 몰 범위로 상기 반응기에 투입하는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 조촉매 혼합물은, 상기 알루미늄산화물과 상기 알킬 알루미늄 화합물을 1:0.01 내지 1:100의 몰 비율로 포함하는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 10

제 1항, 제 2항 및 제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는, 수소의 존재 하에서 수행되는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 11

제 1항, 제 2항 및 제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는, 0 내지 200 °C 의 온도 범위에서 수행되는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는, 40 내지 100 °C 의 온도 범위에서 수행되는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 13

제 1항, 제 2항 및 제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는, 1 내지 500 bar 의 압력 범위에서 수행되는 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 14

제 1항, 제 2항 및 제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 혼합물을 선택적으로 제조하는 에틸렌의 올리고머화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌의 올리고머화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에틸렌의 삼량체화 및 사량체화하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin, LAO)은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가스제 등에 쓰이는 반응 중간체로서 매우 중요한 역할을 담당한다. 특히, 1-헥센과 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌(Linear Low-Density Polyethylene, LLDPE)의 제조 시, 폴리머 골격(polymer backbone)에 분지(branch)를 형성하여 밀도(density)를 조절하기 위한 공단량체로서 많이 사용된다.

[0003] 이러한 고부가 선형 저밀도 폴리에틸렌 제조에 필요한 선형 알파-올레핀은 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 얻어진다. 그러나, 올레핀의 올리고머화 반응은 상당량의 부텐, 기타 올레핀 및 이들의 이성질체, 특정 고급 올리고머, 중합체(폴리에틸렌) 등이 함께 생성되어 비효율적인 측면이 존재한다.

[0004] 종래의 올레핀의 올리고머화 기술로, 특허문헌 1에는 킬레이트 리간드로서 2-디페닐 포스피노 벤조산(DPPBA), 니켈 전구체로서 NiCl₂·6H₂O, 및 촉매 활성제로서 소듐 테트라페닐보레이트를 포함하는 니켈계 촉매를 이용한 에틸렌의 올리고머화 기술을 개시하고 있으며, 이를 통해 1-옥텐을 19%의 선택도로 생산할 수 있는 것으로 알려졌다. 또한, 특허문헌 2에는 트리알킬알루미늄 촉매를 기초로 한 지글러-타입 촉매가 개시하고 있으며, 이를 통하여 올레핀 혼합물에 대하여 약 13 내지 25 질량%의 1-옥텐을 생산할 수 있는 것으로 알려졌다.

[0005] 이와 더불어, 최근 에틸렌을 전이금속 촉매작용을 통해 선택적으로 올리고머화시켜 1-헥센과 1-옥텐을 생산하는 것에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이들 공지된 대부분의 전이금속 촉매는 크롬계 촉매이다. 이와 관련한 선행 문헌으로는 특허문헌 3내지 8이 있다.

[0006] 그러나 크롬계 촉매를 이용한 선행기술들이 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고, 여전히 삼량체화 및 사량체화를 높은 활성 및 선택도로 제조함과 동시에, 특히 폴리올레핀의 생성을 억제함으로써 안정적인 공정 가동이 가능한 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 미국특허번호 제6,184,428호
- (특허문헌 0002) 미국특허번호 제3,906,053호
- (특허문헌 0003) 국제특허번호WO 2002-004119호
- (특허문헌 0004) 국제특허번호WO 2004-056478호
- (특허문헌 0005) 미국특허번호 제7,994,363호
- (특허문헌 0006) 한국특허번호 제2008-0068226호
- (특허문헌 0007) 한국특허번호 제2009-0017929호
- (특허문헌 0008) 한국특허번호 제2010-0087913호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에 제시되는 구체예에서는 높은 촉매활성 및 선택도로 에틸렌을 올리고머화할 수 있는 에틸렌의 올리고머화 하는 방법, 특히 부산물 생성을 억제하며 1-헥센과 1-옥텐을 고 선택적으로 제조하는 방법을 제공한다.

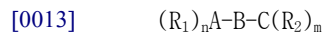
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법은 알루미늄산화물과 알킬 알루미늄 화합물을 혼합하여 조촉매 혼합물을 제조하는 단계; 상기 조촉매 혼합물과 전이금속을 포함하는 착체 형태의 주촉매를 각각 또는 이들을 혼합하여 반응기 내에 투입하는 단계; 상기 반응기 내에 에틸렌을 투입하는 단계; 및 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계; 를 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 알루미늄산화물은 메틸알루미늄산화물 또는 변형 메틸알루미늄산화물이고, 상기 알킬 알루미늄 화합물은 이소부틸알루미늄산화물, 테트라이소부틸알루미늄산화물, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 주촉매는 전이금속과 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로원자 리간드가 배위결합된 착체인 것일 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0014] [상기 화학식 1에서,

[0015] A 및 C는 각각 독립적으로 인, 비소, 안티몬, 산소, 비스무스, 황, 셀레늄 및 질소를 포함하는 그룹 중에서 선택되며,

[0016] B는 A 및 C 사이의 연결 그룹이고,

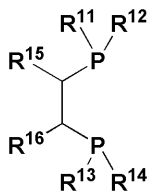
[0017] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌이며,

[0018] n 및 m은 각각 독립적으로 A 또는 C의 각 원자가 및 산화 상태로 결정된다.]

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 화학식 1의 B는 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌렌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌렌을 포함하는 유기 연결 그룹 및 단일 원자 링크를 포함하는 무기 연결 그룹 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 헤테로원자 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0021] [화학식 2]



[0022] [상기 화학식 2에서,

[0023] R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌이며;

[0024] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌이거나, R^{15} 과 R^{16} 은 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있다.]

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 화학식 2의 R^{15} 과 R^{16} 은 서로 결합되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 전이금속은 크롬인 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 조촉매 혼합물은 상기 주촉매 1몰을 기

준으로, 1 내지 10000 몰 범위로 상기 반응기에 투입될 수 있다.

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 조촉매 혼합물은 상기 알루미늄옥산과 상기 알킬 알루미늄 화합물을 1:0.01 내지 1:100의 몰 비율로 혼합된 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계는 수소의 존재 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계는 0 내지 200 °C 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계는 40 내지 100 °C 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계는 1 내지 500 bar 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법은 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 혼합물을 선택적으로 제조하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면 에틸렌의 올리고머화를 위해 각각의 촉매 성분의 조합 및 투입 조건 등에 의해 1-헥센 및 1-옥텐의 선택성 및 촉매활성을 용이하게 조절할 수 있다. 특히, 2종 이상의 조촉매 혼합물을 투입함으로써, 비약적으로 향상된 촉매활성으로 에틸렌의 올리고머화 반응의 신속한 개시, 안정적인 가동 및 양호한 재현성을 실현시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따르면 낮은 반응 온도에서도 높은 올리고머화 활성도를 가져, 폴리에틸렌의 생산량 감소에 있어, 기술적 장애 요인을 극복하고, 예상치 못한 시너지 효과의 달성이 가능하여, 경제적인 1-헥센과 1-옥텐을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면 에틸렌의 저중합시 특징적으로 높은 촉매활성을 제공하며, 고분자량의 폴리에틸렌의 생산량을 최적으로 억제함으로써, 반응 중 촉매활성의 저하를 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명의 일 실시예에 따르면 특히, 에틸렌을 이용하여 삼량체화 및 사량체화되어 1-헥센과 1-옥텐을 높은 선택도로 생산할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법은 서로 상이한 2 종 이상의 조촉매 혼합물을 사용한다.
- [0041] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법은 알루미늄옥산과 알킬 알루미늄 화합물을 혼합하여 조촉매 혼합물을 제조하는 단계; 상기 조촉매 혼합물과 전이금속을 포함하는 주촉매 각각을 반응기 내에 투입하거나 이들을 혼합한 후 반응기 내에 투입하는 단계; 상기 반응기 내에 에틸렌을 투입하는 단계; 및 상기 반응기 내에서 상기 주촉매, 상기 조촉매 혼합물 및 상기 에틸렌을 서로 반응시키는 단계;를 포함한다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 조촉매 혼합물과 주촉매를 혼합한 후 반응기 내에 투입됨으로써 촉매 활성을 획기적으로 향상시킴과 동시에 선형 알파-올레핀 제조 시 안정성을 저해하는 폴리에틸렌의 생산량을 현저하게 저감하여 반응기 내 폴리에틸렌에 의한 고착 현상을 효과적으로 방지한다는 측면에서, 본 발명에 우선되나, 이들을 각각 반응기 내에 투입하는 것 역시 본 발명의 일 양태로 포함됨은 물론이다. 이때, 상기 폴리에틸렌은 반응기 내에 고착되어 열전달을 방해하여 선형 알파-올레핀 생산수율을 저해하고, 장기간 동안 공정을 운전하지 못하도록 유도하는 반응 중 생성되는 부산물이다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 알루미늄옥산은 선형, 고리형, 케이지형 등의 형태를 가지는 것일 수 있으며, 이의 비한정적인 일례로는 메틸알루미늄옥산(MAO), 메틸이소부틸알루미늄옥산

(MMAO), 에틸알루미늄옥산(EAO), 이소부틸알루미늄옥산(IBAO), 테트라이소부틸알루미늄옥산(TIBAO) 등에서 선택되는 알킬알루미늄옥산 뿐만 아니라 변형 메틸알루미늄옥산(mMAO) 등의 변형된 알킬 알루미늄옥산(일예, $[(R^a)_n(R^b)_{1-n}AlO]_m$, 상기 화학식에서 R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 하이드로카빌, 할로젠으로 치환된 하이드로카빌 또는 할로젠이고, n 은 0과 1 사이의 수, m 은 1 이상의 정수)에서 선택될 수 있다. 또한 상업적으로 입수 가능한 변형 메틸알루미늄옥산(mMAO)으로는 mMAO-12, mMAO-3A, mMAO-7 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 촉매 조성물의 조촉매는 1종 이상의 알루미늄옥산에 1종 이상의 알킬 알루미늄 화합물을 혼합하여 사용할 경우, 1종의 조촉매를 사용하였을 경우 대비 현저하게 향상된 폴리에틸렌의 저감효율을 나타냄과 동시에 이후 투입되는 주촉매의 촉매활성을 획기적으로 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 특히, 상기 메틸알루미늄옥산 또는 변형 메틸알루미늄옥산 의 알루미늄옥산과 후술되는 알킬 알루미늄 화합물의 조합에서 효과의 현저함을 보인다.

[0045] 이때, 상기 알킬 알루미늄 화합물의 비한정적인 일예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 등의 알킬 알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 디옥틸알루미늄클로라이드, 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 헥실알루미늄디클로라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 등의 알킬알루미늄클로라이드; 디메틸알루미늄히드라이드, 디에틸알루미늄히드라이드, 디프로필알루미늄히드라이드, 디이소프로필알루미늄 히드라이드, 디이소부틸알루미늄히드라이드 및 디옥틸알루미늄히드라이드 등의 디알킬알루미늄히드라이드; 디메틸알루미늄메톡사이드, 디에틸알루미늄메톡사이드 및 디이소부틸알루미늄이소프로폭사이드 등의 알킬옥시 알루미늄 화합물; 트리페녹시알루미늄, 디메틸알루미늄페녹사이드, 메틸알루미늄디페녹사이드 등의 아릴옥시 알루미늄; 이소부틸알루미늄옥산(IBAO), 테트라이소부틸알루미늄옥산(TIBAO) 등의 알킬알루미늄옥산; 등을 들 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 촉매 조성물의 조촉매 혼합물의 바람직한 일예로는 메틸알루미늄옥산 또는 변형 메틸알루미늄옥산의 알루미늄옥산과 이소부틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸알루미늄옥산, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 등에서 선택되는 1종 이상의 알킬 알루미늄 화합물이 혼합된 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 메틸알루미늄옥산 또는 변형 메틸알루미늄옥산의 알루미늄옥산과 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 등에서 선택되는 하나 이상의 알킬 알루미늄 화합물의 조합일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 2종 이상의 조촉매 혼합물을 사용함에 따라 에틸렌의 올리고머화 촉매인 주촉매를 빠르고 효과적으로 활성화시킴으로써, 에틸렌의 올리고머화 반응을 신속하게 개시시킬 수 있다. 더불어, 상술된 바와 같은 조합된 촉매계를 사용함에 따라 폴리올레핀의 생산량을 효과적으로 저감시킬 수 있다. 이때, 상기 조합된 촉매계는 상기 주촉매 및 상기 조촉매 혼합물을 의미한다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법은 주촉매의 종류 및 이의 투입 조건 등을 적절하게 조절함에 따라 상기 조촉매 혼합물과의 시너지를 부여할 수 있다.

[0049] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 조촉매 혼합물과 전이금속을 포함하는 착체 형태의 주촉매 각각을 반응기 내에 투입하거나 이들을 혼합한 후 반응기 내에 투입할 수 있다.

[0050] 상술된 바와 같이, 착체 형태의 주촉매를 사용함에 따라 안정적으로 촉매 형태를 유지하여, 공정시 비약적으로 향상된 촉매 활성의 구현은 물론 공정의 안정적인 가동 및 양호한 재현성을 실현시킬 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 에틸렌 올리고머화 촉매 조성물의 주촉매는 특히 에틸렌을 올리고머화할 수 있는 착체 형태의 촉매라면 한정되지 않으며, 바람직하게는 전이금속과 헤테로원자 리간드가 배위결합된 착체 형태의 주촉매일 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 바람직한 주촉매는 전이금속과 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로원자 리간드가 배위결합된 착체 형태인 것일 수 있다.

[0052] [화학식 1]

[0053] $(R_1)_nA-B-C(R_2)_m$

[0054] [상기 화학식 1에서,

[0055] A 및 C는 각각 독립적으로 인, 비소, 안티몬, 산소, 비스무스, 황, 셀레늄 및 질소를 포함하는 그룹 중에서 선택되며,

[0056] B는 A 및 C 사이의 연결 그룹이고,

[0057] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌, 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌을 포함하는 그룹 중에서 선택되며,

[0058] n 및 m은 각각 독립적으로 A 또는 C의 각 원자가 및 산화 상태로 결정된다.]

[0059] 상기 하이드로카빌 또는 헤테로하이드로카빌은 (C1-C30)하이드로카본 또는 (C1-C30)헤테로하이드로카본으로부터 유도되는 1개의 결합위치를 갖는 라디칼을 의미하는 것이며, 상기 하이드로카빌렌 또는 헤테로하이드로카빌렌은 (C1-C30)하이드로카본 또는 (C1-C30)헤테로하이드로카빌렌으로부터 유도되는 2개의 결합위치를 갖는 라디칼을 의미하며, 상기 헤테로의 의미는 탄소가 O, S, N, B, Si, P 등의 헤테로원자로 치환된 것을 의미한다.

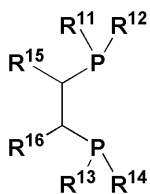
[0060] 또한, 상기 치환은 각각 독립적으로 (C1-C30)하이드로카빌, (C1-C30)헤테로하이드로카빌 및 할로젠 등의 그룹 중에서 선택되는 것 일 수 있으며, 비한정적인 일례로는 (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C10)알킬, (C1-C10)알킬, (C2-C10)알케닐, (C2-C10)알키닐, (C3-C7)시클로알킬, 헤테로(C5-C20)아릴, 헤테로(C3-C7)시클로알킬, (C1-C10)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, -NR²¹R²², 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도 등에서 선택되고, 상기 R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌이고, 상술된 정의를 따른다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로원자 리간드의 B는 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌렌 및 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌렌을 포함하는 유기 연결 그룹; 및 단일 원자 링크를 포함하는 무기 연결 그룹; 중에서 선택되는 것일 수 있으며, 이의 비한정적인 일례로는 메틸렌, 디메틸메틸렌, 에탄-1,2-디일, 에텐-1,2-디일, 1,2-프로필렌, 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 사이클로프로판-1,1-디일, 사이클로프로판-1,2-디일, 부탄-2,3-디일, 사이클로부탄-1,2-디일, 사이클로펜탄-1,2-디일, 사이클로헥산-1,2-디일, 사이클로헥산-1,1-디일, 1,2-페닐렌, 나프탈렌-1,8-디일, 페난트렌-9,10-디일, 페난트렌-4,5-디일, 9,10-안트라센-디일, 1,2-카테콜레이트, 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Ar)-N(Ar)-, 여기서, Ar은 아릴기임), 1,2-디알킬하이드라진-1,2-디일(-N(AIk)-N(AIk)-, 여기서 AIk는 알킬 또는 사이클로알킬기임), 1-알킬-2-아릴하이드라진-1,2-디일(-N(AIk)-N(Ar)-, 여기서 AIk는 알킬 또는 사이클로알킬기이고, Ar은 아릴기임), -N(R')-X₁-N(R'')-(여기서, R' 및 R''는 독립적으로 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴기이고, X₁은 하이드로카빌렌기임), =C(R')-N(R'')-, =C(R')-C(R'')(R''')-(여기서 =는 이중 결합을 나타내고 R', R'' 및 R'''은 독립적으로 수소, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴기임), -B(R')-, -Si(R')₂-, -P(R')-, 및 -N(R')-(여기서, R'는 수소, 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 할로젠임) 등의 유기 연결 그룹; 및 단일원자 또는 2원자 연결 스페이스(linker spacer) 등의 무기 연결 그룹; 중에서 선택되는 것 일 수 있다.

[0062] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 바람직한 주축매는 -P-C-C-P- 골격 구조를 가지는 헤테로원자 리간드를 포함하는 것 일 수 있으며, 상기 2개의 포스핀 원자 사이의 탄소 원자에 이웃하는 구조가 입체적으로 달라짐에 따라 삼량체화 및 사량체화 반응의 활성 및 선택도를 목적에 따라 변경할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 바람직한 주축매는 비대칭으로 보다 용이하게 공간을 제어할 수 있는 측면에서, 하기 화학식 2의 헤테로원자 리간드와 전이금속이 배위결합된 착체일 수 있으며, 상기 골격 구조 내 (R,R) 또는 (S,S) 배열 쌍을 갖는 키랄 탄소를 포함하는 것이 보다 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] [화학식 2]



[0065] [상기 화학식 2에서,

- [0067] R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 하이드로카빌이며;
- [0068] R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌이거나, R^{15} 과 R^{16} 은 서로 치환되거나 치환되지 않은 하이드로카빌렌 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로하이드로카빌렌으로 결합되어 고리를 형성할 수 있다.]
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 주촉매는 상기 화학식 2의 R^{15} 과 R^{16} 가 서로 결합되어 치환되거나 치환되지 않은 지환족 고리 또는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 고리를 형성한 것일 수 있다.
- [0070] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전이금속은 크롬(Ⅲ)아세틸아세토네이트, 삼염화크롬 트리스테트라하이드로퓨란 및 크롬(Ⅲ)2-에틸헥사노에이트 등에서 선택되는 하나 이상의 크롬 전구체에 의해 제공 될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 조촉매 혼합물과 전이금속 또는 전이금속 전구체와 헤테로원자 리간드 각각을 반응기 내에 직접 투입하거나 이들을 혼합하여 반응기 내에 투입할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 주촉매는 전이금속 또는 전이금속 전구체와 헤테로원자 리간드가 순서에 관계없이 투입되는 인시츄(In situ) 형태일 수 있다. 이때, 상기 인시츄(In situ) 형태는 전이금속 또는 전이금속 전구체와 헤테로원자 리간드 각각이 직접 투입되는 형태를 의미한다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 헤테로원자 리간드는 특별히 제한되지는 않으나 포스핀 원자를 포함하는 -P-C-C-P- 골격 구조를 가지는 경우, 상당히 안정된 촉매 활성으로 반응시간의 경과에 따른 반응 속도의 감소를 방지할 수 있어 바람직하다.
- [0074] 더불어, 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 -P-C-C-P- 골격 구조를 가지는 주촉매는 상기 골격 구조 내 (R,R) 또는 (S,S) 배열 쌍을 갖는 키랄 탄소를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 골격 구조 내 탄소 원자는 서로 다른 4개의 치환체를 가지며, 이러한 특징으로 인해 탄소 원자 주변을 적당한 공간 구조로의 제어가 가능하여 보다 안정된 촉매활성을 달성하게 한다. 이는 공지된 종래의 -P-N-P- 골격 구조를 가지는 주촉매에서는 구현될 수 없었던 촉매의 안정화 효과에 해당한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로원자 리간드는 상기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있으며, 다중 -P-C-C-P- 골격 구조의 리간드 또한 본 발명의 일 양태일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로원자 리간드의 구체적인 일례로 (페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(페닐)₂, (4-메톡시페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(4-메톡시페닐)₂, (4-메틸페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(4-메틸페닐)₂, (4-에틸페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(페닐)₂, (3-메톡시페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(3-메톡시페닐)₂, (4-에톡시페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)-P(2-에톡시페닐)₂, (4-디메틸아민페닐)₂P-CH(메틸)CH(메틸)P(4-디메틸아민페닐)₂, (4-에틸사이클로헥실)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(4-에틸사이클로헥실)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-에틸페닐)₂, (2-이소프로필페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-이소프로필페닐)₂, (2-메틸페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-메틸페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(에틸)CH(메틸)P(2-에틸페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(에틸)CH(메틸)P(2-에틸페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(이소프로필)CH(메틸)P(2-에틸페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(n-프로필)CH(메틸)P(2-에틸페닐)₂, (2-에틸페닐)₂PCH(이소프로필)CH(에틸)P(2-에틸페닐)₂, 1,2-디-(P(2-에틸페닐)₂)사이클로헥산, 1,2-디-(P(2-에틸페닐)₂)사이클로펜탄, 3,4-디-(P(2-에틸페닐)₂)피롤, 3,4-디-(P(2-에틸페닐)₂)이미다졸, (2-에틸페닐)₂PCH(디메틸아민)CH(디메틸아민)P(2-에틸페닐)₂, (2-메톡시페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-메톡시페닐)₂, (2-에톡시페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-에톡시페닐)₂, (2-디메틸아민페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-디메틸아민페닐)₂, (2-에틸사이클로헥실)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(2-에틸사이클로헥실)₂ 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 또한 상기 다중 -P-C-C-P- 골격 구의 리간드는 덴드리머 리간드 및 개별 단위들이 다중으로 결합된 리간드로, 이의 비한정적인 일례로 1,2,4,5-테트라-(P(2-에틸페닐)₂)사이클로헥산, 1,2,4,5-테트라-(P(2-에틸페닐)₂)벤젠,

1,2,3,4-테트라-(P(2-에틸페닐)₂)사이클로펜탄 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 조촉매는 용매에 용해 가능하거나 용매에 균일하게 분산 가능한 것일 수 있으며, 바람직한 일례로 C3-C20의 탄화수소계 용매 중에서 올리고머화 반응을 수행할 수 있다. 이때, 상기 탄화수소계 용매의 비한정적인 일례로는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산(MCH), 메틸시클로펜탄(MCP), 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 시클로헥산, 메틸시클로헥산(MCH), 메틸시클로펜탄(MCP) 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 알루미늄산 1종 이상과 알킬 알루미늄 화합물 1종 이상을 포함하는 조촉매 혼합물을 투입시 유기 붕소 화합물을 더 포함함으로써, 에틸렌의 올리고머화를 촉진시킬 수 있다.
- [0080] 이때, 상기 유기 붕소 화합물은 당업계에서 사용되는 것이라면 한정되는 것은 아니나 비한정적인 일례로 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레인, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레인, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,2,4-트리플루오로페닐)보레이트, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트 등; 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 은 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(노르말 부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(노르말 부틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디소프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등에서 선택될 수 있으며, 이 중 가장 바람직한 것은 N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 및 트리스펜타플루오르보레인 등에서 선택되는 것이 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 올리고머화 방법은 에틸렌의 올리고머화에 의해, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-옥타데센 등이 제조될 수 있으나, 특히 1-헥센 및 1-옥텐을 고 선택적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 에틸렌을 이용한 올리고머화 반응시, 1-헥센 및 1-옥텐 이외 부산물로 형성될 수 있는 폴리에틸렌에 대한 감소된 선택성으로, 이의 생산량을 최소화 할 수 있음을 발견하였다.
- [0082] 이와 더불어, 상기 올리고머화 반응은 슬러리상 조건 또는 용액상 조건 등에서 수행될 수 있으며, 이는 임의의 적합한 온도에서 수행된다. 이때, 상기 적합한 온도는 0 내지 200 °C일 수 있으며, 바람직하게는 상온(20 °C) 내지 100 °C, 보다 바람직하게는 40 내지 70°C에서 수행되는 것이 높은 촉매 활성 및 생성물에 대한 높은 선택성을 구현하기 위한 측면에서 좋다. 또한, 상기 용액상의 조건에 있어서 사용되는 용매는 제한되지는 않으나, C3-C20의 탄화수소계 용매에서 선택될 수 있으며, 상기 탄화수소계 용매의 비한정적인 일례로는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산(MCH), 메틸시클로펜탄(MCP), 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산(MCH), 메틸시클로펜탄(MCP) 등에서 선택되는 하나 이상인 것이 좋다.
- [0083] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 올리고머화 반응은 대기압(1 bar) 내지 500 bar에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 대기압 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 대기압 내지 60 bar에서 수행되는 것이 최적의 촉매 활성의 구현을 위해 좋다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 올리고머화 반응에 있어, 수소의 존재 하에서 반응이 수행될 경우 부산물로 형성되는 폴리에틸렌의 생산량 저감 효과를 극대화 할 수 있음을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따르면 부산물로 형성되는 폴리머의 생산량을 현저하게 감소시킴으로써, 올리고머화 반응시 반응기 벽에 폴리머의 고착을 방지할 수 있

다.

- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌의 올리고머화 반응에 있어서, 상기 에틸렌 올리고머화 촉매 조성물은 상기 주촉매 1몰을 기준으로, 1 내지 10000 몰 범위로 조촉매 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게 상기 촉매 조성물은 상기 주촉매와 상기 조촉매 혼합물을 1: 10 내지 1:10000의 몰 비율로 혼합된 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 보다 바람직하게 상기 범위로 혼합된 촉매 조성물 중 조촉매 혼합물은 알루미늄옥사나 1종 이상의 알킬 알루미늄 화합물의 혼합물인 것으로, 기준이 되는 알루미늄옥사나 기준(1몰)으로 0.01 내지 100몰 범위의 알킬 알루미늄 화합물을 혼합하여 사용될 수 있으며, 바람직하게는 0.02 내지 10 몰 범위, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 몰 범위로 혼합되는 것이 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 하기 실시예는 별도로 언급되는 경우를 제외하고는 세미-배치 반응기(semi-batch reactor)에서 수행되었으며, 반응에 사용되는 모든 유기 용매는 실리카겔, 분자체 5A 활성알루미나가 충전된 관을 통과시킨 후 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 촉매독 물질 등을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 진행하였고, 대부분의 시약은 Aldrich나 STREM 제품을 구매하여 사용하였다. 메틸알루미늄옥사나(MAO) 또는 변형 메틸알루미늄옥사나(mMAO-3A)은 AkzoNobel 제품을 구매하여 사용하였다. 메틸알루미늄옥사나의 분자량은 58.016 g/mol, 실시예에서 사용한 변형 메틸알루미늄옥사나(mMAO-3A)의 분자량은 70.07 g/mol로 계산하였다. 하기 실시예 및 비교예에서 수득한 반응 생성물의 양은 하기 방법에 의해 분석되었다.
- [0088] [반응 생성물(LAO) 중 1-헥센과 1-옥텐의 함량(중량%) 분석]
- [0089] 반응을 종료시킨 다음, 반응 생성물을 여과, 분리하였다. 분리된 유기층을 샘플링하여 무수황산마그네슘 상에 통과하여 건조시킨 후 Agilent GC 7890를 이용하여, 반응에 투입된 MCH 총량을 기준으로 반응 용액 내 1-헥센 및 1-옥텐의 중량%를 분석하였다.
- [0090] [반응 후 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)의 함량(중량%) 분석]
- [0091] 반응 후 부산물로 수득된 폴리에틸렌의 함량은 부유성 폴리에틸렌과 고착성 폴리에틸렌을 포함하는 총 폴리에틸렌의 함량을 의미한다. 상기 부유성 폴리에틸렌은 반응 생성물이 여과된 후 분리된 고체이며, 상기 고착성 폴리에틸렌은 반응기 내에 부착된 고체를 의미한다. 각각의 고체를 70℃로 가온된 벤젠에 용해시키고, 용매 제거를 위해 60℃의 진공오븐에서 8시간 동안 건조하여 무게를 측정하여, 폴리에틸렌의 중량%를 분석하였다.
- [0092] (제조예 1)
- [0093] 비스-[(S,S)-(페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂이염화(μ-염화)크롬] ([CrCl₂(μ-Cl){(P,P)-k²-(S,S)-(Ph)₂P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)₂}]₂)의 제조
- [0094] 삼테트라하이드로퓨란 삼염화 크롬(CrCl₃(THF)₃) 1.1 g(3.0 mmol)을 이염화메탄 100 mL에 녹인 후 (S,S)-(페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂ 리간드 화합물 1.28 g(3.0 mmol)을 역시 이염화메탄 50 mL에 녹여서 서서히 가하였다. 상기 반응물을 3 시간동안 교반 후 진공으로 휘발물을 제거한 다음, 석유에테르 100 mL를 적가하여 푸른색 고체를 침전으로 수득하였다. 석유에테르 100 mL로 2번 세척하여 표제화합물 1.58 g(수율 90 %)을 얻었다.
- [0095] (제조예 2)
- [0096] 비스-[(페닐)₂PN(이소프로필)P(페닐)₂이염화(μ-염화)크롬]의 제조
- [0097] (페닐)₂PN(이소프로필)P(페닐)₂ 0.2 g(0.46 mmol)이 용해된 10ml 이염화메탄 용액에 삼테트라하이드로퓨란 삼염화 크롬(CrCl₃(THF)₃) 0.16 g(0.43 mmol)이 용해된 10ml 이염화메탄 용액을 서서히 가하였다. 상기 반응물을 3 시간동안 교반 후 진공으로 휘발물을 제거한 다음, 석유에테르 10 mL를 적가하여 푸른색 고체를 침전으로 수득하였다. 석유에테르 10 mL로 2번 세척하여 표제화합물 0.25 g(수율 98 %)을 얻었다.
- [0098] (실시예 1)
- [0099] 충분히 건조 후 질소로 치환시킨 2 L 용량의 세미-배치 반응기에 메틸시클로헥산(MCH) 1L을 투입하고, 18wt%

mMAO-3A 헵탄 용액 1.57 g(4 mmol) 및 2.0M 트리메틸알루미늄 헵탄 용액 2.0 ml(4 mmol)을 순차적으로 투입한 다음, 상기 세미-배치 반응기의 온도를 60 °C로 가열한다. 비스-[(S,S)-(페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂이염화(μ-염화)크롬] 3.1 mg (5.3 μmol-Cr) 투입한 다음 후 에틸렌으로 반응기 내의 압력을 20 bar까지 채운 뒤 연속적으로 에틸렌을 공급하여, 2 시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다. 이후 100 ml 10 vol% 염산 수용액을 함유한 에탄올을 반응용액에 투입하여 반응을 종료시킨 다음, 반응 생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응 생성물은 60 °C의 진공오븐에서 8시간 동안 건조하였다.

- [0100] 그 결과, 401 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 179g, 1-옥텐의 양 222g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.04 중량% 였다(하기 표 1 참조).
- [0101] (실시예 2)
- [0102] 상기 실시예 1에서 트리메틸알루미늄 대신 트리이소부틸알루미늄 0.793 g(4 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0103] 그 결과, 400 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 189 g, 1-옥텐의 양 211 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.53 중량% 였다(하기 표 1 참조).
- [0104] (실시예 3)
- [0105] 상기 실시예 1에서 트리메틸알루미늄 2.0 ml(4 mmol) 대신 트리메틸알루미늄 1.0 ml(2 mmol)과 트리이소부틸알루미늄 0.397 g(2 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0106] 그 결과, 379 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 173 g, 1-옥텐의 양 206 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.25 중량% 였다(하기 표 1 참조).
- [0107] (실시예 4)
- [0108] 상기 실시예 1에서 mMAO-3A 대신 10wt% MAO 톨루엔 용액 2.32 g (4 mmol)을 사용하는 것과 트리메틸알루미늄 대신 30wt% 테트라이소부틸알루미늄옥산(TIBAO) 시클로헥산 용액 0.995 g(0.1 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0109] 그 결과, 395 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 178 g, 1-옥텐의 양 217 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.80 중량%였다.(하기 표 1 참조).
- [0110] (실시예 5)
- [0111] 상기 실시예 4에서 30wt% 테트라이소부틸알루미늄옥산 시클로헥산용액을 3.98g (0.4 mmol) 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0112] 그 결과, 398 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 184 g, 1-옥텐의 양 214 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.52 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0113] (실시예 6)
- [0114] 상기 실시예 4에서 30wt% 테트라이소부틸알루미늄옥산) 시클로헥산용액을 7.96g (0.8mmol) 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0115] 그 결과, 368 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 165g, 1-옥텐의 양 203g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.43 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0116] (실시예 7)
- [0117] 상기 실시예 4의 조건과 동일하게 수행하되, 반응기 내 에틸렌과 수소를 19 : 1 압력비로 채운 후 연속적으로 상기 에틸렌은 19 bar의 일정한 압력으로 공급하고, 연속적으로 상기 수소는 1bar의 일정한 압력으로 공급하여, 2시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다.
- [0118] 그 결과, 427 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 201g, 1-옥텐의 양은 226g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.21 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0119] (실시예 8)
- [0120] 상기 실시예 5의 조건과 동일하게 수행하되, 반응기 내의 압력을 에틸렌(g)과 수소(g)로 19 : 1비로 채운 후 연

속적으로 상기 에틸렌은 19 bar의 일정한 압력으로 공급하고, 연속적으로 상기 수소는 1bar의 일정한 압력으로 공급하여, 2시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다.

- [0121] 그 결과, 440 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 214g, 1-옥텐의 양 226g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.20 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0122] (실시에 9)
- [0123] 상기 실시예 6의 조건과 동일하게 수행하되, 반응기 내의 압력을 에틸렌(g)과 수소(g)로 19 : 1비로 채운 후 연속적으로 상기 에틸렌은 19 bar의 일정한 압력으로 공급하고, 연속적으로 상기 수소는 1bar의 일정한 압력으로 공급하여, 2시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다.
- [0124] 그 결과, 466 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 223g, 1-옥텐의 양 223g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.10 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0125] (실시에 10)
- [0126] 상기 실시예 1의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 1의 mMAO-3A 대신 10wt% MAO 톨루엔 용액 2.32 g (4 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0127] 그 결과, 505 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 191 g, 1-옥텐의 양 314 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.047 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0128] (실시에 11)
- [0129] 상기 실시예 10의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 10의 트리메틸알루미늄의 사용량을 하기 표 1과 같이 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0130] 그 결과, 523 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 195 g, 1-옥텐의 양 328 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.17 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0131] (실시에 12)
- [0132] 상기 실시예 10의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 10의 트리메틸알루미늄의 사용량을 하기 표 1과 같이 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0133] 그 결과, 515 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 197 g, 1-옥텐의 양 318 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.1 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0134] (실시에 13)
- [0135] 상기 실시예 10의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 10의 트리메틸알루미늄의 사용량을 하기 표 1과 같이 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0136] 그 결과, 494 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 190 g, 1-옥텐의 양 304 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.16 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0137] (실시에 14)
- [0138] 상기 실시예 10의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 10의 트리메틸알루미늄 대신 트리메틸알루미늄 0.46g (4 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0139] 그 결과, 144 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 42 g, 1-옥텐의 양 102 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.2 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0140] (실시에 15)
- [0141] 상기 실시예 14의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 14의 트리메틸알루미늄의 사용량을 하기 표 1과 같이 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0142] 그 결과, 206 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 62 g, 1-옥텐의 양 144 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.1 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0143] (실시에 16)

- [0144] 상기 실시예 14의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 14의 트리에틸알루미늄의 사용량을 하기 표 1과 같이 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0145] 그 결과, 218 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 65 g, 1-옥텐의 양 153 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 0.14 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0146] (실시예 17)
- [0147] 상기 실시예 1의 조건과 동일하게 수행하되, 실시예 1의 비스-[(S,S)-(페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂이염화(μ-염화)크롬] 3.1 mg (5.3 μmol-Cr) 대신 비스-[(페닐)₂PN(이소프로필)P(페닐)₂이염화(μ-염화)크롬] 3.0 mg (5.3 μmol-Cr)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응생성물을 수득하였다.
- [0148] 그 결과, 162 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 37 g, 1-옥텐의 양 125 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 1.1 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0149] (실시예 18)
- [0150] 에틸렌으로 반응기 내의 압력을 20 bar까지 채운 후 2 L 용량의 세미-배치 반응기에 메틸시클로헥산(MCH) 1L을 투입하고, 크롬(III) 아세틸아세토네이트 (Cr(acac)₃) 1.9 mg(5.3 μmol)과 (S,S)-(페닐)₂PCH(메틸)CH(메틸)P(페닐)₂ 리간드 화합물 2.3m g(5.3 mmol)을 투입한 다음 18wt% mMAO-3A 헵탄 용액 1.57 g(4 mmol) 및 2.0M 트리메틸알루미늄 헵탄 용액 2.0 ml(4 mmol) 을 순차적으로 투입하였다. 이후 상기 세미-배치 반응기의 온도를 60 ℃로 가열한 다음 연속적으로 에틸렌을 공급하여, 2 시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다. 이후 100 ml 10 vol% 염산 수용액을 함유한 에탄올을 반응용액에 투입하여 반응을 종료시킨 다음, 반응 생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응 생성물은 60 ℃의 진공오븐에서 8시간 동안 건조하였다.
- [0151] 그 결과, 125 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 40 g, 1-옥텐의 양 85 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 상기 실시예 1 수준에는 미치지 못하나 1 중량% 이하의 생산량으로 확인되었다.
- [0152] (비교예 1)
- [0153] 상기 실시예 1에서 2.0M 트리메틸알루미늄 헵탄 용액을 사용하지 않고, 18wt% mMAO-3A 헵탄 용액 3.14 g(8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응 생성물(LAO, C6+C8)이 수득하였다.
- [0154] 그 결과, 384 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 186g, 1-옥텐의 양 198g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 2.41 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0155] (비교예 2)
- [0156] 상기 비교예 1에서 mMAO-3A 대신 10wt% MAO 톨루엔 용액 4.64g (8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응 생성물(LAO, C6+C8)이 수득하였다.
- [0157] 그 결과, 196 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 82g, 1-옥텐의 양 114g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 3.44 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0158] (비교예 3)
- [0159] 상기 비교예 1에서 mMAO-3A 대신 30wt% 테트라이소부틸알루미늄옥산(TIBAO) 시클로헥산 용액 7.96 g (8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응 생성물(LAO, C6+C8)이 수득되었고, 이의 생산량 및 부산물의 양을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0160] 그 결과, 2 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 1.27g, 1-옥텐의 양 0.73g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 3.75 중량%였다(하기 표 1 참조).
- [0161] (비교예 4)
- [0162] 에틸렌으로 반응기 내의 압력을 20 bar까지 채운 후 2 L 용량의 세미-배치 반응기에 메틸시클로헥산(MCH) 1L을 투입하고, 크롬(III) 아세틸아세토네이트 (Cr(acac)₃) 1.9 mg(5.3 μmol)과 (페닐)₂PN(이소프로필)P(페닐)₂ 2.3mg(5.3 mmol)을 투입한 다음 18wt% mMAO-3A 헵탄 용액 1.57 g(4 mmol) 및 2.0M 트리메틸알루미늄 헵탄 용액 2.0 ml(4 mmol) 을 순차적으로 투입하였다. 이후 상기 세미-배치 반응기의 온도를 60 ℃로 가열한 다음 연속적

으로 에틸렌을 공급하여, 2 시간 동안 올리고머화 반응을 수행하였다. 이후 100 ml 10 vol% 염산 수용액을 함유한 에탄올을 반응용액에 투입하여 반응을 종료시킨 다음, 반응 생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응 생성물은 60 °C의 진공오븐에서 8시간 동안 건조하였다.

[0163] 그 결과, 92 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 21 g, 1-옥텐의 양 71 g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 2.5 중량% 였다(하기 표 1 참조).

[0164] (비교예 5)

[0165] 상기 비교예 1에서 mMAO-3A 대신 2.0M 트리메틸알루미늄 헥탄 용액 4.0 ml(8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응 생성물(LAO, C6+C8)이 수득하였다.

[0166] 그 결과, 196 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 82g, 1-옥텐의 양 114g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 2.41 중량%였다(하기 표 1 참조).

[0167] (비교예 6)

[0168] 상기 비교예 1에서 mMAO-3A 대신 트리에틸알루미늄 0.92g(8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 반응 생성물(LAO, C6+C8)이 수득하였다.

[0169] 그 결과, 196 g의 반응 생성물(LAO, C6+C8)을 수득하였고, 그 중 1-헥센의 양은 82g, 1-옥텐의 양 114g이었으며, 부산물로 수득된 폴리에틸렌(PE)은 2.41 중량%였다(하기 표 1 참조).

표 1

실시예	조속매 1		조속매 2		수소 입력 (bar)	LAO 생산량 (g, C6+C8)	PE (wt%)
	종류	사용량 (mmol)	종류	사용량 (mmol)			
1	mMAO-3A	4	TMA	4	-	401	0.04
2	mMAO-3A	4	Al(i-Bu) ₃	4	-	400	0.53
3	mMAO-3A	4	AlMe ₃	2	-	379	0.25
			Al(i-Bu) ₃	2			
4	MAO	4	TIBAO	0.1	-	395	0.80
5	MAO	4	TIBAO	0.4	-	398	0.52
6	MAO	4	TIBAO	0.8	-	368	0.43
7	MAO	4	TIBAO	0.1	1	427	0.21
8	MAO	4	TIBAO	0.4	1	440	0.20
9	MAO	4	TIBAO	0.8	1	466	0.10
10	MAO	4	TMA	4	-	505	0.047
11	MAO	4	TMA	3	-	523	0.17
12	MAO	4	TMA	2	-	515	0.1
13	MAO	4	TMA	1	-	494	0.16
14	MAO	4	TEAL	4	-	144	0.2
15	MAO	4	TEAL	1	-	206	0.1
16	MAO	4	TEAL	0.5	-	218	0.14
17	mMAO-3A	4	TMA	4	-	162	1.1

[0170]

비교예	조촉매 1		조촉매 2		수소 압력 (bar)	LAO 생산량 (g, C6+C8)	PE (wt%)
	종류	사용량 (mmol)	종류	사용량 (mmol)			
1	mMAO-3A	8	-	-	-	384	2.41
2	MAO	8	-	-	-	196	3.44
3	TIBAO	8	-	-	-	2	3.75
4	mMAO-3A	4	TMA	4	-	92	2.5

*mMAO-3A: 변형 메틸알루미늄옥산
 *MAO: 메틸알루미늄옥산
 *TMA: 트리메틸알루미늄
 *Al(i-Bu)₂: 트리아이소부틸알루미늄
 *TIBAO: 테트라이소부틸알루미늄옥산
 *TEAL: 트리에틸알루미늄

[0171]

[0172]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 에틸렌 올리고머화 촉매 조성물을 사용하여 에틸렌을 올리고머화할 경우, 고선택적으로 1-헥센 및 1-옥텐을 마일드한 조건에서 높은 수율로 생성할 수 있을 뿐 아니라 적절한 반응 조건을 조절함에 따라 각각에 대한 선택비(C6:C8)를 용이하게 조절할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 올리고머화 반응 시, 부산물로 생성되는 폴리에틸렌의 분자량을 효과적으로 저감시킴과 동시에 폴리에틸렌의 생산량을 현저하게 줄일 수 있었다. 이와 같은 시너지 효과는 조촉매의 투입 형태 및 2종 이상으로 조합된 알루미늄 함유 조촉매의 사용에 의한 것으로, 종래 기술에서는 이를 인식하지 못하였으며, 이에 대한 구체적인 응용에 또한 없었다.

[0173]

이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.