



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0099478  
 (43) 공개일자 2016년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08F 2/40 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)  
 C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/05 (2006.01)  
 C08K 5/17 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08F 2/40 (2013.01)  
 C08F 10/00 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0007421  
 (22) 출원일자 2016년01월21일  
 심사청구일자 2016년01월21일  
 (30) 우선권주장  
 1020150021784 2015년02월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**신은지**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 내  
**이용호**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **비활성화제 및 이를 이용한 올레핀 올리고머화의 부산물 저장 방법**

**(57) 요약**

본 명세서에 따른 올레핀 올리고머화 방법은 올리고머화 촉매계를 이용한 올레핀 올리고머화 방법으로서, 올레핀의 다량화 반응 후단에 비활성화제를 투여하여, 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계;를 포함하며, 상기 비활성화제는 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 올리고머화 방법은 생성물의 추가적인 부반응 억제를 통한 1-헥센 및/또는 1-옥텐의 이성질체와 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 알파-올레핀을 저장할 수 있고, 고분자의 물성 향상 첨가제이기도 한 비활성화제를 사용함으로써 이를 분리하기 위한 별도의 공정이 필요 없어 경제성 및 생산성이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08K 5/005* (2013.01)

*C08K 5/05* (2013.01)

*C08K 5/17* (2013.01)

*C08K 2201/017* (2013.01)

(72) 발명자

**임슬기**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**이기수**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**박진영**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**사석필**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

올리고머화 촉매계를 이용한 올레핀 올리고머화 방법으로,

올레핀의 다량화 반응 후단에 비활성화제를 투여하여, 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계;를 포함하는 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계 이후, 알파-올레핀 생성물 및 고분자 수지 생성물을 분리하는 단계를 더 포함하고,

상기 고분자 수지 생성물은 폴리에틸렌 및 비활성화제를 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 올리고머화 촉매계 대 비활성화제의 몰비율은 1:1 내지 1:100인 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비활성화제는 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제를 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 첨가제는 대전방지제(antistatic agent), 산화방지제(antioxidant), 활제(lubricant), 안정제(stabilizer), 광안정제(light stabilizer) 및 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 대전방지제는 비스(2-히드록시에틸)헥사데실아민(Atmer 163), 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine), 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate), 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide) 및 베넨아미드(benenamide)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 산화방지제는 페놀계 산화방지제를 포함하고,

상기 페놀계 산화방지제는 부티레이트 히드록시톨루엔(butylated hydroxytoluene, BHT)를 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 활제는 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide), 베넨아미드(benenamide), 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine) 및 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 9

제5항에 있어서,

상기 안정제는 트리아소프로판올아민 (triisopropanolamine, TIPA), 퀴드롤(N,N,N-테트라키스(2-하이드록시프로필)-에틸렌디아민 (quadrol(N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 10

제5항에 있어서,

상기 광안정제는 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 11

제5항에 있어서,

상기 상전이 촉매는 트리카프릴메틸암모늄 클로라이드(tricaprylylmethylammonium chloride, Aliquat 336)을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 올리고머화 촉매계는 다이포스핀계 리간드 화합물; 전이금속 화합물; 및 조촉매를 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 유기크롬 화합물을 포함하고, 상기 유기크롬 화합물은 크롬(III) 아세틸 아세토네이트, 삼염화 크롬 트리사 테트라하이드로퓨란, 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트, 크롬(III) 트리사 (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트), 크롬(III) 벤조일 아세토네이트, 크롬(III) 헥사플루오로-2,4-헵테인디오네이트 및 크롬(III) 아세테이트 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화

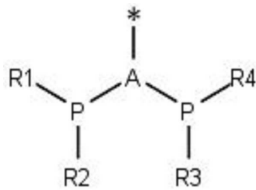
방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

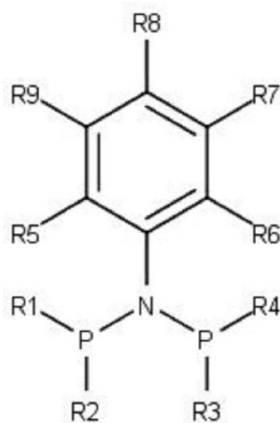
상기 다이포스핀계 리간드 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 올레핀 올리고머화 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 A는 N, As 또는 Sb이며, 상기 R1 내지 R4는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고, 상기 \*는 2 이상의 다이포스핀 모이어티를 연결하는 연결기이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 R1 내지 R4는 상기 화학식 1과 동일하며, 상기 R5는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

상기 R5가 메틸기인 경우, 상기 R6는 탄소수 2 또는 3의 알킬기, 알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기인 직쇄 그룹; 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;이며,

상기 R5가 탄소수 2 내지 20의 알킬기인 경우, 상기 R6는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;이고,

상기 R7 내지 R9는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 또는 아릴알케닐기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 또는 아릴시클로알케닐기; 탄소수

6 내지 20의 아틸기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아틸기;이다.

**청구항 15**

제12항에 있어서,

상기 화학식 1의 연결기는 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 지환족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 헤테로 지환족 그룹, 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 헤테로 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 그룹이 결합된 것인 올레핀 올리고머화 방법.

**청구항 16**

올레핀의 다량화 반응에 사용되는 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 화합물로서,

히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제를 포함하는 비활성화제.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 고분자 첨가제는 대전방지제(antistatic agent), 산화방지제(antioxidant), 활제(lubricant), 광안정제(light stabilizer) 및 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 비활성화제.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 명세서는 올레핀 올리고머화 방법에 관한 것으로, 비활성화제를 이용하여 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시킴으로써 올레핀 올리고머화 반응의 부산물을 저감하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin)은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가스제 등에 쓰이는 중요한 물질로 상업적으로 널리 사용되며, 특히 1-헥센과 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조 시 폴리에틸렌의 밀도를 조절하기 위한 공단량체로서 많이 사용된다.

[0004] 종래의 LLDPE(Linear Low-Density Polyethylene, 선형 저밀도 폴리에틸렌)의 제조 과정에는 에틸렌과 함께 폴리머 골격(polymer backbone)에 분지(branch)를 형성하여 밀도(density)를 조절하기 위하여 알파-올레핀, 예를 들어 1-헥센, 1-옥텐과 같은 공단량체와 공중합이 이루어지도록 하였다.

[0005] 따라서, 공단량체의 함량이 높은 LLDPE의 제조를 위해서는 공단량체의 가격이 제조 비용의 큰 부분을 차지한다는 문제점이 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법의 시도가 있어 왔다.

[0006] 또한, 알파-올레핀은 종류에 따라 응용 분야나 시장 규모가 다르기 때문에 특정 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 기술은 상업적으로 크게 중요하며, 최근 선택적인 에틸렌 올리고머화(ethylene oligomerization)를 통해 1-헥센 또는 1-옥텐을 높은 선택도로 제조하는 크롬촉매 기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0007] 1-헥센 또는 1-옥텐을 제조하는 기존의 상업적 제조 방법으로는 셸 케미칼(Shell Chemical)의 SHOP 프로세스(SHOP process), 쉘브론 필립스(Chevron Philips)의 Ziegler 프로세스(Ziegler Process) 등이 있으며, 이를 이용하면 탄소수 C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub>의 넓은 분포의 알파-올레핀을 생성할 수 있다.

- [0008] 한편, 알파-올레핀을 제조하는 공정 이외에도, 제조 공정시 사용되는 올리고머화 촉매계의 비활성화 기술도 지속적으로 연구되고 있다. 만일 올리고머화 촉매계를 비활성화 시키지 않을 경우에는, 후단의 분리 과정에서 생성된 알파-올레핀이 이성화 반응을 일으키거나, 탄소수가 10 이상인 다량체를 생성하는 다량화 반응을 일으키는 등의 문제가 발생할 수 있기 때문에 이러한 올리고머화 촉매계의 활성을 저하 또는 제거하는 비활성화제 등에 대한 요구가 있다.
- [0009] 종래에는 생성물인 알파-올레핀의 분리에 방해되지 않을 정도로 사슬이 긴 알코올류, 예컨대 데칸을 등을 사용했는데, 이는 생성물에서 오염원으로 작용할 수 있고, 그에 따라 분리 과정이 필수적으로 필요하다는 단점이 있었다.
- [0010] 이에 생성된 알파-올레핀을 분리하는 과정에서 일어나는 부반응을 효과적으로 방지하면서도, 비활성화제를 분리하기 위해 소요되는 비용 및 설비 등을 절감할 수 있는 올리고머화 촉매계의 비활성화 기술이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 명세서는 고분자의 물성 향상 첨가제이기도 한 비활성화제를 이용하여 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시킴으로써, 생성물 분리시 부반응이 억제되어 부산물을 저감시키고, 비활성화제를 생성물에서 별도로 분리할 필요성이 없는 올레핀 올리고머화 방법을 제공하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 명세서에서는, 올리고머화 촉매계를 이용한 올레핀 올리고머화 방법으로, 올레핀의 다량화 반응 후단에 비활성화제를 투여하여, 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계;를 포함하는 올레핀 올리고머화 방법을 제공한다.
- [0015] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계 이후, 알파-올레핀 생성물 및 고분자 수지 생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 고분자 수지 생성물은 폴리에틸렌 및 비활성화제를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 올리고머화 촉매계 대 비활성화제의 몰비율은 1:1 내지 1:100일 수 있다.
- [0017] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 비활성화제는 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자 첨가제는 대전방지제(antistatic agent), 산화방지제(antioxidant), 활제(lubricant), 안정제(stabilizer), 광안정제(light stabilizer) 및 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 대전방지제는 비스(2-히드록시에틸)펜타데실아민(Atmer 163), 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine), 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate), 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide) 및 베넨아미드(benenamide)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 산화방지제는 페놀계 산화방지제를 포함할 수 있고, 상기 페놀계 산화방지제는 부티레이트 히드록시톨루엔(butylated hydroxytoluene, BHT)를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 활제는 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide), 베넨아미드(benenamide), 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine) 및 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 안정제는 트리아소프로판올아민 (triisopropanolamine, TIPA), 쿼드롤(N,N,N,N-테트라키스(2-하이드록시프로필)-에틸렌디아민 (quadrol(N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxypropyl)-

ethylenediamine), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

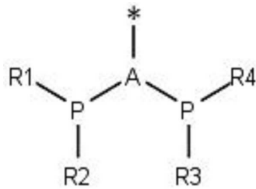
[0023] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 광안정제는 자외선 등의 광선으로부터 수지가 분해되어 변색 또는 기계적 물성이 상실되는 것을 저하 또는 차단시키는 기능을 하는 첨가제이며, 예를 들면, 벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 또는 벤조트리아졸계 화합물 등이 적용될 수 있다. 상기 상전이 촉매는 트리카프릴메틸암모늄 클로라이드(tricaprylylmethylammonium chloride, Aliquat 336)을 포함할 수 있다.

[0024] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 올리고머화 촉매계는 다이포스핀계 리간드 화합물; 전이금속 화합물; 및 조촉매를 포함할 수 있다.

[0025] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 전이금속 화합물은 유기크롬 화합물을 포함할 수 있고, 상기 유기크롬 화합물은 크롬(III) 아세틸 아세토네이트, 삼염화 크롬 트리스 테트라하이드로퓨란, 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트, 크롬(III) 트리스 (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트), 크롬(III) 벤조일 아세토네이트, 크롬(III) 헥사플루오로-2,4-펜테인디오네이트 및 크롬(III) 아세테이트 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0026] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 다이포스핀계 리간드 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

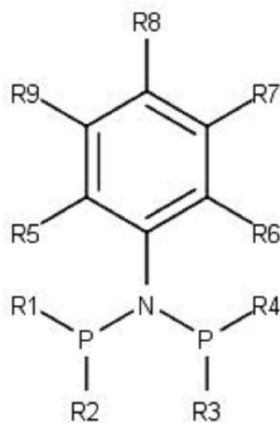
[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 화학식 2에서, 상기 A는 N, As 또는 Sb이며, 상기 R1 내지 R4는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고, 상기 \*는 2 이상의 다이포스핀 모이어티를 연결하는 연결기이다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 상기 화학식 2에서, 상기 R1 내지 R4는 상기 화학식 1과 동일하며, 상기 R5는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[0033] 상기 R5가 메틸기인 경우, 상기 R6는 탄소수 2 또는 3의 알킬기, 알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기인 직쇄 그룹; 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;이며,

[0034] 상기 R5가 탄소수 2 내지 20의 알킬기인 경우, 상기 R6는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기;



탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기, 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;이고,

[0035] 상기 R7 내지 R9는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 또는 아릴알케닐기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 또는 아릴시클로알케닐기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기;이다.

[0036] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 연결기는 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 지환족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 헤테로 지환족 그룹, 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 헤테로 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 그룹이 결합된 것일 수 있다.

[0037] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 명세서에서는, 올레핀의 다량화 반응에 사용되는 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 화합물로서, 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제를 포함하는 비활성화제를 제공한다.

[0038] 상기 고분자 첨가제는 대전방지제(antistatic agent), 산화방지제(antioxidant), 활제(lubricant), 광안정제(light stabilizer) 및 상전이 촉매(phase transfer catalyst)로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0040] 본 명세서에 따른 올레핀 올리고머화 방법은 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 비활성화제를 이용함으로써 올리고머화 촉매계의 활성을 효과적으로 저하시켜, 생성물의 추가적인 이성체화 반응 억제를 통한 1-헥센 및/또는 1-옥텐의 이성질체를 저감할 수 있고, 생성물의 추가적인 다량화 반응 억제를 통한 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 알파-올레핀을 저감할 수 있다.

[0041] 나아가, 고분자의 물성 향상 첨가제이기도 한 비활성화제를 사용함으로써 이를분리하기 위한 별도의 공정이 필요 없어 경제성 및 생산성이 향상될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0045] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0046] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0047] 본 명세서 전체에서 '촉매계', '촉매 조성물' 또는 '촉매 시스템' 이라 함은 전이금속 소스, 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분, 또는 대안적으로, 전이금속 화합물 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, 상기 세 용어는 혼용될 수 있다.

[0048] 본 명세서에서 사용하는 용어 '올리고머화'란, 올레핀이 소중합 되는 것을 의미한다. 중합되는 올레핀의 개수에 따라 삼량화 (trimerization), 사량화 (tetramerization)라고 불리며, 이를 총칭하여 다량화

(multimerization)라고 한다. 특히 본 명세서에서는 에틸렌으로부터 LLDPE의 주요 공단량체인 1-헥센 및 1-옥텐을 선택적으로 제조하는 것을 의미한다.

[0049] 본 명세서에서 하이드로카빌기는 탄소와 수소로만 이루어진 모든 화합물을 의미하며, 예를 들면, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 시클로알킬기 등이 있고, 이러한 하이드로카빌기를 의미하는 용어의 사용에 있어서 특별한 언급이 없는 한, 직쇄와 분지쇄 모두를 의미할 수 있으며, 비치환형 및 치환형 모두를 의미할 수 있다. 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기인 그룹이라 함은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 의미할 수 있고, 탄소수 6 내지 20의 아릴기라 함은, 예컨대, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 명세서에서 알킬아릴기는 1이상의 알킬기를 치환기로 갖는 아릴기를 의미하고, 아릴알킬기는 1이상의 아릴기를 치환기로 갖는 알킬기를 의미한다.

[0051] 본 명세서에서 헤테로 원소는 N, O, S, P를 의미하고, 헤테로하이드로카빌기는 헤테로 원자가 1이상 포함된 하이드로카빌기를 의미할 수 있다. 즉, 헤테로알킬기는 알킬기의 구성 탄소 중 어느 하나의 탄소가 헤테로 원자로 치환되거나, 치환기로 헤테로 원자를 포함하는 것을 의미할 수 있고, 헤테로아릴기는 피리딜기와 같이 방향족 고리의 탄소 중 어느 하나가 헤테로 원자로 치환된 것을 의미할 수 있다. 이 외 헤테로아릴알킬기, 헤테로알킬아릴기, 헤테로알케닐아릴기 등의 경우도 마찬가지일 수 있다.

[0052] 상기 헤테로하이드로카빌기의 경우에는 작용기화 되는 연결점이 탄소이지만, '하이드로카보헤테릴기', '오가노헤테릴기', '이들의 헤테릴기' 등 '헤테릴기'라고 함은 작용기화 되는 연결점이 헤테로 원자인 경우를 의미할 수 있다.

[0054] **올레핀의 올리고머화 방법**

[0055] 비활성화제 투여에 의한 올리고머화 촉매계의 활성 저하

[0056] 본 명세서의 일 실시예에 따른 올레핀 올리고머화 방법은 올리고머의 다량화 반응 후단에 비활성화제를 투여하여, 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계;를 포함한다.

[0057] 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계는 올레핀의 다량화 반응 공정 이후, 생성 혼합물을 알파-올레핀과 그 외 부산물로 분리하는 공정 이전에, 다량화 반응기에서 배출된 생성 혼합물에 비활성화제를 투여하여 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계일 수 있다.

[0058] 상기 비활성화제를 통한 올리고머화 촉매계의 활성을 저하한다는 것은 올리고머화 촉매계의 활성점이 일부 또는 전부가 제거되는 것을 의미할 수 있으며, 상기 촉매계의 활성이 저하된 이후에는 올리고머화 반응 및/또는 이성체화 반응의 활성화 등 기존의 역할을 수행하기 어려운 상태가 되는 것일 수 있다.

[0059] 상기 비활성화제를 투여함으로써, 고온 및/또는 고압의 환경일 수 있는 생성 혼합물 분리 공정에서, 촉매의 활성이 유지됨으로써 발생할 수 있는 알파-올레핀의 이성질화로 인한 알파-올레핀 이성질체 생성 또는 다량화로 인한 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 알파-올레핀 생성 등을 방지할 수 있다.

[0060] 상기 비활성화제를 투여하는 방법은, 다량화 반응기의 생성 혼합물이 배출되는 파이프 라인에 별도의 공급 파이프 라인을 설치하여 투여할 수 있고, 탱크를 설치하여 생성 혼합물과 비활성화제를 혼합하는 별도의 장치를 설치할 수도 있으나, 본 명세서에 따른 비활성화제의 투여가 상기 방법들에 제한되는 것은 아니다. 만일 별도의 공급 파이프 라인을 통하여 비활성화제를 투여하는 경우라면, 촉매활성을 저하시키는 데에 필요한 촉매계와 비활성화제의 접촉 시간을 충분히 보장하기 위해서는, 분리 공정, 예컨대 증류탑 등 보다 다량화 반응기 쪽에 가까운 곳에 설치하는 것이 바람직할 수 있다.

[0061] 상기 올리고머화 촉매계 대 비활성화제의 몰비율은 1:1 내지 1:100일 수 있다. 상기 올리고머화 촉매계에 비하여 비활성화제가 1배 미만으로 투여될 경우, 올리고머화 촉매계의 활성이 충분하게 저하되지 않을 수 있고, 이에 따라 부산물의 생성량이 증가할 우려가 있으며, 상기 올리고머화 촉매계에 비하여 비활성화제를 100 배 초과하여 투여할 경우 비활성화제 자체가 생성물에서 오염원으로 작용하는 물질이 아니기 때문에 크게 문제가 될 우려는 없지만, 경제적 측면에서 유리하지 못하다는 문제 등의 부수적인 문제는 발생할 수도 있다.

[0062] 상기 비활성화제는 히드록시기, 아민기 및 아미드기로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 작용기를 함유하는 고분자 첨가제일 수 있다. 상기 비활성화제는 고분자 첨가제를 포함하며, 고분자 첨가제 외에 다른 용매나, 촉

매의 활성을 저하시키기 위한 소정의 물질 등을 미량 포함할 수 있다.

- [0063] 상기 비활성화제의 주성분인 고분자 첨가제는 히드록시기, 아민기, 또는 아미드기를 각각 단독으로 함유하는 화합물이거나, 히드록시기와 아민기를 동시에 함유하는 화합물이거나, 히드록시기와 아미드기를 동시에 함유하는 화합물이거나, 아민기와 아미드기를 동시에 함유하는 화합물이거나, 히드록시기, 아민기 및 아미드기를 모두 함유하는 화합물일 수 있다.
- [0064] 상기 히드록시기는 -OH로 표시되는 작용기이며, 상기 아민기는 -NH<sub>2</sub>로 표시되는 1차 아민, -NHR로 표시되는 2차 아민, 또는 -NR<sub>2</sub>로 표시되는 3차 아민이며, 상기 아미드기는 -CONH<sub>2</sub>, -CONHR, 또는 -CONR<sub>2</sub>로 표시되는 작용기이다. 다만, 생성물 또는 용매에 존재할 수 있는 특정 원인에 의해서, 또는 특정 고분자 첨가제의 존재 상태가 원천적으로 그러함으로 인해서, 선택적으로, 히드록시기는 -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>로 이온화 된 작용기를 의미할 수도 있고, 아민기는 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NH<sub>2</sub>R<sup>+</sup>, -NHR<sub>2</sub><sup>+</sup> 또는 -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>로 이온화 된 암모늄기를 의미할 수 있으며, 아미드기는 -CONH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CONH<sub>2</sub>R<sup>+</sup>, -CONHR<sub>2</sub><sup>+</sup>, 또는 -CONR<sub>3</sub><sup>+</sup>로 이온화 된 작용기를 의미할 수도 있다.
- [0065] 상기 비활성화제는 고분자의 기계적, 화학적, 또는 전기적 물성 등을 향상시키기 위해 첨가되는 화합물로 사용될 수 있는 고분자 첨가제를 포함할 수 있으며, 상기 고분자 첨가제는 전술한 작용기를 1종 이상 함유하고 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 본 명세서에 따른 촉매 활성 저하 단계에 적용될 수 있다. 예를 들면, 대전방지제(antistatic agent), 산화방지제(antioxidant), 활제(lubricant), 안정제(stabilizer), 광안정제(light stabilizer), 상전이 촉매(phase transfer catalyst) 또는 이들의 혼합물 등의 고분자 첨가제가 적용될 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 상기 대전방지제는, 수지 제품의 표면에 형성되는 정전기 발생을 저하 또는 제거하는 기능을 하는 고분자 첨가제이며, 예를 들면, 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine), 비스(2-히드록시에틸)펜타데실아민(Atmer 163), 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate), 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide), 베넨아미드(benenamide) 등이 적용될 수 있다.
- [0067] 상기 산화방지제는 페놀계 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하며, 수지 제품과 산소와의 화학적 반응을 저하 또는 차단시킴으로써 수지가 분해되어 고유 물성이 상실되는 것을 방지하기 위하여 첨가하는 고분자 첨가제이며, 예를 들면, 부티레이트 히드록시톨루엔(butylated hydroxytoluene, BHT) 등의 페놀계 화합물; 또는 방향족 아민계 화합물; 등이 적용될 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 활제는 수지를 가공하거나, 성형하거나, 압출하는 등의 공정을 수행할 때 접촉하는 금속 표면을 윤활시켜 유동이 용이하도록 도와주는 첨가제이며, 예를 들면, 에루카미드(erucamide), 스테아르아미드(stearamide), 올레아미드(oleamide), 베넨아미드(benenamide), 탄소수 12 내지 18의 에톡시화 고급 아민(ethoxylated fatty amine), 글리세롤 모노스테아레이트(glycerol monostearate) 등이 적용될 수 있다.
- [0069] 상기 안정제는 고분자가 분해되는 것을 방지해 주는 첨가제이며, 예컨대, 트리아이소프로판올아민(triisopropanolamine, TIPAA), 퀴드롤(N,N,N,N-테트라키스(2-하이드록시프로필)-에틸렌디아민(quadrol(N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine), 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다.
- [0070] 상기 광안정제는 자외선 등의 광선으로부터 수지가 분해되어 변색 또는 기계적 물성이 상실되는 것을 저하 또는 차단시키는 기능을 하는 첨가제이며, 예를 들면, 벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 또는 벤조트리아졸계 화합물 등이 적용될 수 있다. 또한, 상기 상전이 촉매는 일반적으로 두 액상(수상과 유상) 간을 이동하여 한쪽에서 다른 상으로 반응물을 수송하여 반응을 촉진하는 촉매를 의미하며, 친유성의 4차 암모늄 염, 큰 고리 모양 폴리 에테르 등이 그 예일 수 있고, 보통 트리카프릴메틸암모늄 클로라이드(tricaprylylmethylammonium chloride, Aliquat 336) 등의 4차 암모늄 염이 적용될 수 있다.
- [0071] 이와 같이, 상기 비활성화제는 고분자 수지에 물성 향상을 위해 첨가할 수 있는 고분자 첨가제들일 수 있어서, 1-헥센 및/또는 1-옥텐 등의 알파-올레핀을 분리한 이후, 다른 생성물일 수 있는 폴리에틸렌 등을 포함하는 폴리올레핀 등의 고분자 수지에 그대로 남아 있어도 품질 저하에 영향을 주지 않으며, 오히려 그 물성이 향상될 수 있다.
- [0072] 따라서, 비활성화제를 투여하고 촉매의 활성이 저하된 후, 상기 비활성화제를 별도로 분리하는 공정이 필요 없

기 때문에, 한 단계 이상의 공정 축소로 인해 생산성이 향상될 수 있고, 그에 따라 경제성 등의 부수적인 이점이 따를 수 있다.

[0073] 상기와 같은 고분자 첨가제를 올레핀 올리고머화 방법에 이용되는 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 비활성화제로 사용할 경우, 별도의 분리가 필요 없고, 생성물 분리시 부반응 가능성이 현저히 줄어들어 1-헥센 및 1-옥텐을 포함하는 최종 생성물 내의 1-헥센 및/또는 1-옥텐의 이성질체의 함량이나 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 알파-올레핀의 함량을 저감시킬 수 있다.

[0074] 상기 1-옥텐의 이성질체는 총량에서 차지하는 비율이 크지 않아 비활성화제의 투여로 인하여 감량되는 정도가 미미할 수는 있다. 그러나, 올레핀 올리고머화에 있어서, 1-헥센의 이성질체는 기본적으로 최종 생성물 내에서 차지하는 함량이 상당하여 본 명세서에 따른 비활성화제의 투여를 통해 저감 효과를 크게 볼 수 있다. 또한, 1-헥센 및/또는 1-옥텐의 추가적인 다량화 반응을 통해 생성될 수 있는 C<sub>12</sub> 알파-올레핀이나, C<sub>16</sub> 알파-올레핀 등의 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 양도 역시 감량할 수 있다는 장점이 있다.

[0075] 상기 올리고머화 촉매계의 활성을 저하시키는 단계 이후, 알파-올레핀을 포함하는 생성물을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이 때의 분리는 증류탑 등을 통하여 알파-올레핀을 포함하는 생성물과 그 외의 중질유분(C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 알파-올레핀 등), 비활성화 된 올리고머화 촉매계 등을 분리하는 것일 수 있다. 전술한 바와 같이, 생성물의 분리 환경에서도 올리고머화 촉매계의 비활성화로 인해 부반응 등이 억제될 수 있다.

[0076] 또한, 상기 비활성화제로 고분자 첨가제를 사용함으로써, 전술한 바와 같이 별도의 분리가 필요 없고, 분리하지 않기 때문에, 상기 알파-올레핀을 포함하는 생성물에는 1-헥센 및 1-옥텐이 분리된 후, 폴리에틸렌을 포함하는 폴리올레핀 등의 고분자 수지 생성물에 비활성화제를 그대로 포함하고 있을 수 있다. 이에 따라, 고분자 수지 생성물에 필요한 물성에 따라 비활성화제를 결정한다면 고분자 수지의 물성 향상을 위해 고분자 첨가제를 추가로 투여하지 않을 수 있으며, 그에 따라 부수적으로 경제성 및 생산성 향상 효과를 볼 수 있다.

[0078] 올레핀의 다량화 반응

[0079] 본 명세서에 따르면, 올리고머화 촉매계 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 알파-올레핀 올리고머의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0080] 상기 올레핀의 다량화 반응은, 일반적으로 올레핀 올리고머화를 의미할 수 있고, 상기 다량화 반응은 올리고머화 촉매계와 통상적인 장치 및 접촉기술을 이용하여 불활성 용매의 존재 또는 부재 하에서 균질 액상 반응, 촉매 시스템이 일부 용해되지 않거나 전부 용해되지 않는 형태인 슬러리 반응, 2상 액체/액체반응, 또는 생성물 올레핀이 주매질로 작용하는 벌크상 반응 또는 가스상 반응으로 가능하며, 균질 액상 반응이 바람직하다.

[0081] 상기 올레핀의 다량화 반응은, 촉매 화합물 및 활성제와 반응하지 않는 임의의 불활성 용매 중에서 수행될 수 있다. 적합한 불활성 용매에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐넨, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 헥산, 펜탄, 부탄, 이소부탄 등이 있으며, 이에 한정되지 않는다. 이 때 상기 용매는 소량의 알킬알루미늄으로 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용할 수 있다.

[0082] 상기 올레핀 올리고머화 반응은 약 5℃ 내지 약 200℃의 온도, 바람직하게는 약 30℃ 내지 약 150℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 올레핀 올리고머화 반응은 약 1 bar 내지 약 300 bar의 압력에서, 바람직하게는 약 2 bar 내지 약 150 bar의 압력에서 수행될 수 있다.

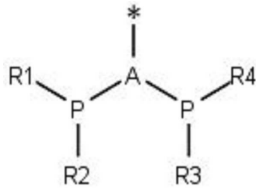
[0084] 올리고머화 촉매계

[0085] 본 명세서의 일 실시예에 따른 올리고머화 방법에 적용될 수 있는 촉매계로는 PNP계 리간드 화합물을 갖는 촉매계라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있으나, 예를 들면 다음의 리간드 화합물, 전이금속 화합물 및 조촉매를 갖는 올리고머화 촉매계가 적용될 수 있다.

[0087] 리간드 화합물

[0088] 상기 리간드 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티를 2 이상 포함하는 것일 수 있다.

[0089] [화학식 1]

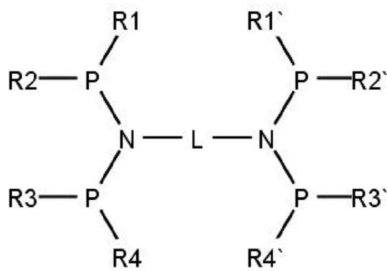


[0090]

[0091] 상기 화학식 1에서, 상기 A는 N, As 또는 Sb이며, 상기 R1 내지 R4는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이고, 상기 \*는 2 이상의 다이포스핀 모이어티를 연결하는 연결기이다.

[0092] 나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티가 2 개 이고, 상기 A가 질소(N)일 경우라면 상기 리간드 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] [화학식 1a]



[0094]

[0095] 상기 화학식 1a에서, R1 내지 R4와 R1' 내지 R4'은, 각각 상기 화학식 1의 R1 내지 R4와 동일한 그룹에서 선택될 수 있고, 상기 L은 두 다이포스핀 모이어티를 연결하는 연결기일 수 있다.

[0096] 상기 연결기(L)는 2 이상의 다이포스핀 모이어티 사이를 연결하는 연결기는 다양한 구조의 하이드로카빌기일 수 있고, 다이포스핀 모이어티간 최단거리의 탄소 원자 수는 2 내지 8개일 수 있다. 즉, 상기 다이포스핀 모이어티 2 개 또는 3개 이상의 사이에 이들을 연결하는 하이드로카빌기가 존재하는 것이며, 상기 하이드로카빌기 내에서 다이포스핀 모이어티 간에 최단거리로 연결되는 탄소 원자의 수는 2 내지 8 개의 범위일 수 있다.

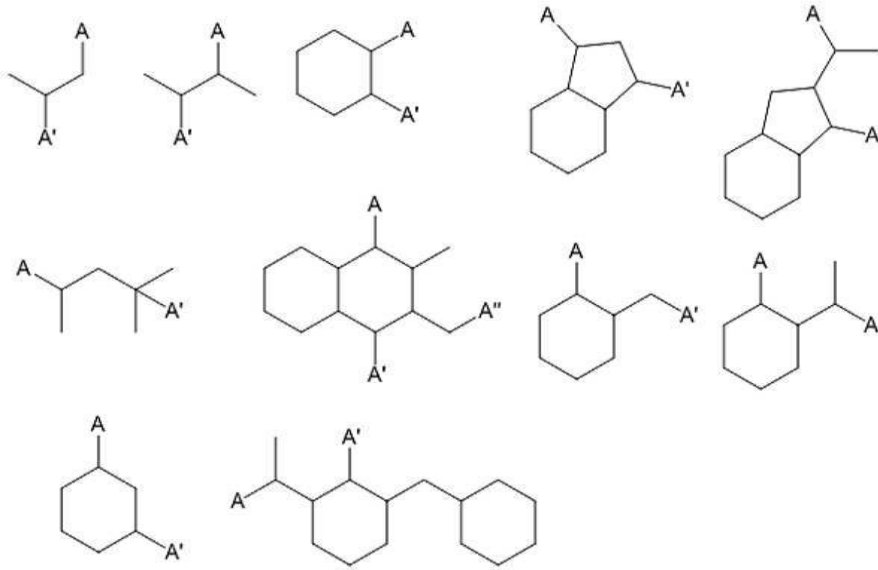
[0097] 구체적으로 상기 하이드로카빌기인 연결기는, 탄소수 2 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 지환족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 헤테로 지환족 그룹, 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 헤테로 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 그룹이 결합된 것일 수 있고, 이를 만족하는 것이라면 그 구조는 특별히 제한되지 않는다.

[0098] 비제한적인 예로, 상기 연결기(L)는 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹 사이를 각각 2 내지 8 개의 탄소 원자로 연결하는 탄소수 2 내지 20의 지방족 그룹(예를 들어, 알킬렌 그룹, 알케닐렌 그룹, 알킬닐렌 그룹, 또는 상기 지방족 그룹에 헤테로 원자가 포함된 헤테로 지방족 그룹), 탄소수 2 내지 20의 지환족 그룹(예를 들어, 사이클로알킬렌 그룹, 사이클로알케닐렌 그룹, 사이클로알킬닐렌 그룹, 또는 상기 지환족 그룹에 헤테로 원자가 포함된 헤테로 지환족 그룹), 또는 상기 지방족(또는 헤테로 지방족) 그룹과 지환족(또는 헤테로 지환족) 그룹이 결합된 그룹을 갖는 화합물일 수 있다.

[0099] 상술한 연결기의 비제한적인 예로, 다음과 같은 구조를 갖는 하이드로카빌기를 들 수 있다. 아래의 예시에서 상기 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티는 편의상 [A], [A'] 또는 [A'']로 표시되었으며, R1 내지 R4로 선택되는 그룹에 따라서, [A], [A'] 및 [A'']는 서로 같거나 다를 수 있다.

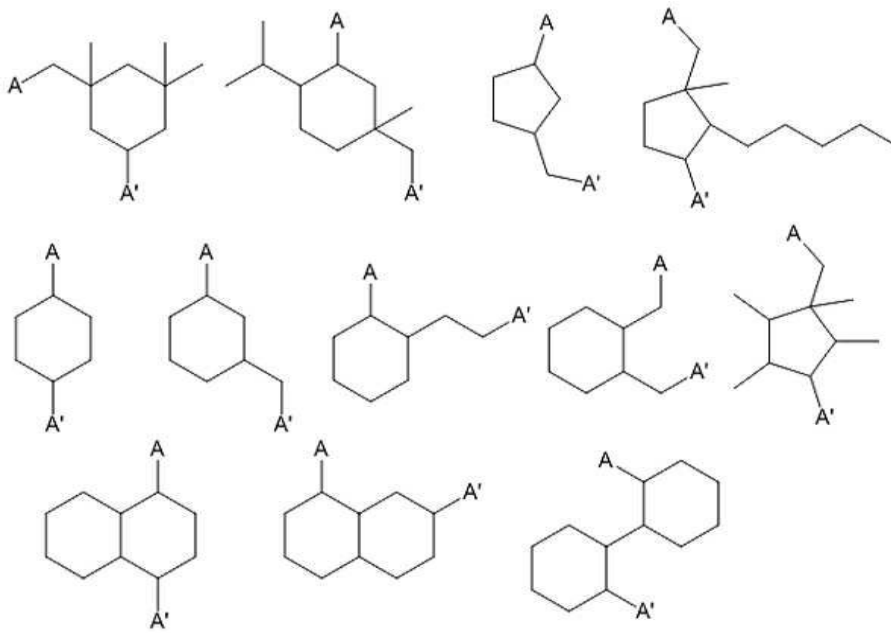


[0100] (i) 복수의 A 사이를 2 또는 3 개의 탄소 원자로 연결하는 그룹을 갖는 화합물:



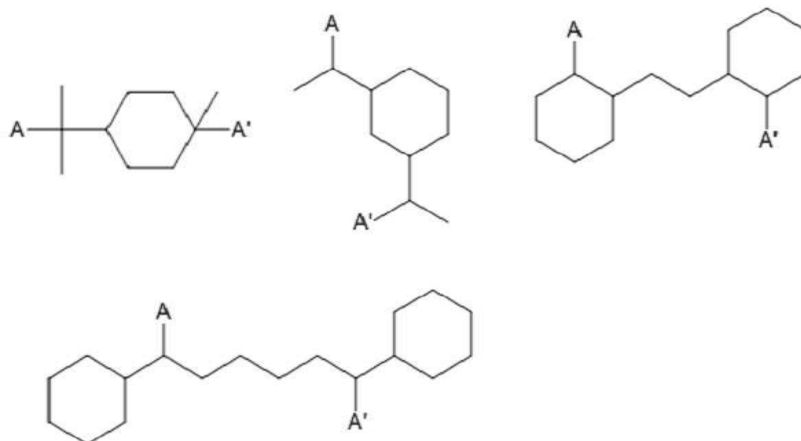
[0101]

[0102] (ii) 복수의 A 사이를 4 개의 탄소 원자로 연결하는 그룹을 갖는 화합물:



[0103]

[0104] (iii) 복수의 A 사이를 5 개 이상의 탄소 원자로 연결하는 그룹을 갖는 화합물:



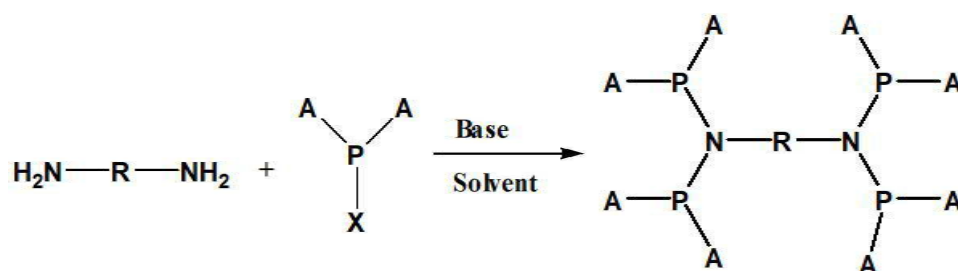
[0105]

[0106] 이와 같이, 2 이상의 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티가 4개의 탄소 원자로 연결되는 경우, 4개의 탄소 원자로 연결하는 그룹은 상기 2 이상의 다이포스핀 모이어티의 크롬 복합체(complex) 간의 상호작용이 원활하도록 유연한 지방족 그룹을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0107] 즉, 2 이상의 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티가 4개의 탄소 원자로 연결된다 하더라도, 시클로헥산의 1번과 4번 위치에 다이포스핀 모이어티가 연결된 경우와 같이, 지방족 그룹을 포함하지 않고, 지환족 그룹 또는 방향족 그룹만을 포함하여 연결되는 경우, 상호작용이 극히 제한되어 단위 PNP-Cr 당 활성이 크게 낮아지고, 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 낮은 탄소 수의 알파-올레핀에 대한 선택도가 저하될 수 있다.

[0108] 한편, 상기 화학식 1 또는 1a로 표시되는 리간드 화합물은 하기 반응식 1과 같은 방법으로 합성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0109] [반응식 1]

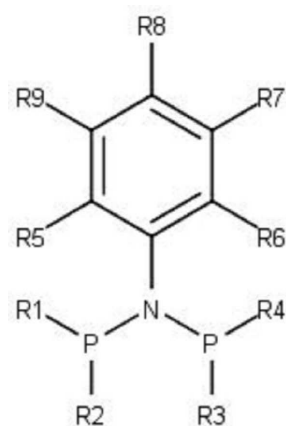


[0110]

[0111] 상기 반응식 1에서, A는 각각 독립적으로 같거나 다르며 상기 화학식 1 또는 1a의 R<sub>1</sub>내지 R<sub>4</sub>의 정의와 동일하고, R은 2 내지 8개의 탄소 원자로 연결되는 연결기로서, 상기 화학식 1 또는 1a에서 정의한 바와 같으며, X는 할로젠이다.

[0112] 본 명세서의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 리간드 화합물은 하기 화학식 2으로 표시되는 화합물을 포함할 수도 있다.

[0113] [화학식 2]



[0114]

[0115] 상기 화학식 2에서, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기이며, 상기 R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[0116] 상기 R<sub>5</sub>가 메틸기인 경우, 상기 R<sub>6</sub>는 탄소수 2 또는 3의 알킬기, 알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기인 직쇄 그룹; 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;일 수 있다.

[0117] 상기 R<sub>5</sub>가 탄소수 2 내지 20의 알킬기인 경우, 상기 R<sub>6</sub>는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기,

아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기, 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;일 수 있다.

[0118] 상기 R7 내지 R9는 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기 또는 아릴알케닐기; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기 또는 아릴시클로알케닐기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기;일 수 있다.

[0119] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물은 일 예로, 아닐린 화합물의 2번 및 6번 탄소가 상기 R5 및 R6으로 치환된 화합물일 수 있고, 2번과 6번 탄소에 치환되는 그룹에 따라 리간드 화합물 및 이를 포함하는 올리고머화 촉매계의 특성이 변화될 수 있다.

[0120] 상기 2번 탄소 위치에 메틸기가 치환될 경우, 비대칭 구조를 이룰 수 있도록 6번 탄소 위치에는 2번 탄소 위치에 치환된 그룹과는 다른 그룹이 치환될 수 있다.

[0121] 비제한적인 예로, 탄소수 2 또는 3의 알킬기, 알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기인 직쇄 그룹이 치환될 수 있고; 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있다.

[0122] 또한, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있고; 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있으며; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;가 치환될 수 있다.

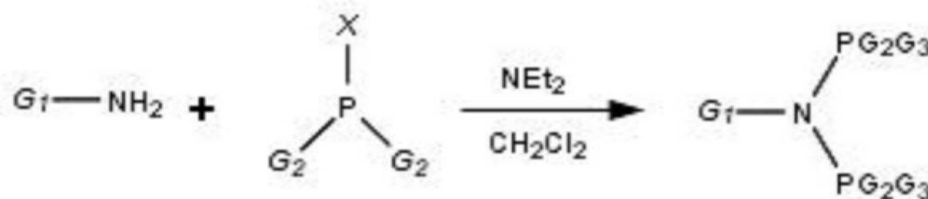
[0123] 또한, 2번 탄소 위치에 탄소수가 2 내지 20의 알킬기가 치환될 경우, 6번 탄소 위치에는 2번 탄소 위치에 치환된 치환기와 동일하거나 다른 그룹이 치환될 수 있다.

[0124] 비제한적인 예로, 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로아릴알케닐기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있고; 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴시클로알킬기, 아릴시클로알케닐기 헤테로시클로알킬기, 헤테로시클로알케닐기, 헤테로아릴시클로알킬기, 헤테로아릴시클로알케닐기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있으며; 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 헤테로아릴기 또는 이들의 헤테릴기가 치환될 수 있고; 또는, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 헤테로알킬아릴기 또는 이들의 헤테릴기;가 치환될 수 있다.

[0125] 상기와 같은 아닐린기의 치환 그룹들의 구조적인 특징으로 인하여, 상기 리간드 화합물을 포함하는 촉매계는 전이 금속 주위의 전자적, 입체적 환경 등의 여러 가지 조건에 따라 PNP-Cr이 용이하게 상호 작용하여, 높은 올리고머화 반응 활성을 나타낼 수 있으면서도, 특히 1-헥센, 1-옥텐 등에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있고, 나아가, 올리고머화에서 적은 양으로도 생성물에 큰 영향을 끼치는 1-헥센 이성질체의 양을 크게 줄일 수 있으며, 부수적으로는 1-헥센의 증가 및 1-헥센 이성질체의 감소에 따라 분리가 불필요할 수 있음에 따른 에너지 절감의 효과도 가져올 수 있다.

[0126] 상기 리간드 화합물은 하기 반응식 2와 같은 방법으로 합성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0127] [반응식 2]



[0128]

[0129] 상기 반응식 2에서, G1은 상기 화학식 2의 R5 내지 R9를 갖는 페닐기일 수 있고, G2 및 G3는 각각 상기 화학식 3의 R1 내지 R4일 수 있으며, X는 할로젠기일 수 있다.

[0130] 상기 반응식 2는 상기 화학식 3으로 표시되는 리간드 화합물을 합성하는 일반적인 반응식으로서, 아민과 포스핀



이 반응하여 다이포스포노아민을 생성하는 반응일 수 있다. 즉, 아민이 친핵체로서 포스핀의 X로 표시되는 이탈기를 이탈시키고 치환되는 반응일 수 있으며, 상기 X는 이탈된 후 안정하여 이탈되기 쉬운 작용기라면 특별히 제한은 없고, 대표적으로는 할로젠기로서 Cl, Br, 또는 I가 있을 수 있다.

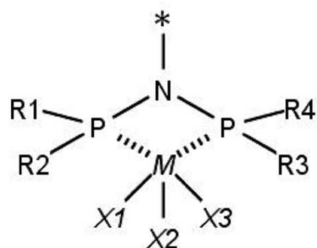
[0132] 리간드 화합물 및 전이금속 화합물

[0133] 이러한 선택적인 올레핀 올리고머화 반응은 사용하는 촉매 시스템과 밀접한 관련이 있다. 올레핀 올리고머화 반응시 사용되는 촉매계는, 주촉매 역할을 하는 전이금속 화합물과, 조촉매를 포함하는데, 이 때 리간드의 화학구조에 따라 활성 촉매의 구조를 변화시킬 수 있고, 이에 따른 올레핀 선택도나, 활성 또는 부산물 생성량 등이 다르게 나타날 수 있다.

[0134] 상기 본 명세서의 다른 일 실시예에 따른 올리고머화 촉매계의 전이금속 화합물은 주촉매 역할을 하는 것으로, 전술한 바와 같은 리간드 화합물과 배위결합 된 상태일 수 있다.

[0135] 구체적으로, 전이금속 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 다이포스핀 모이어티를 2 이상 포함하는 리간드 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 것과 같이 배위결합 할 수 있다.

[0136] [화학식 1-1]

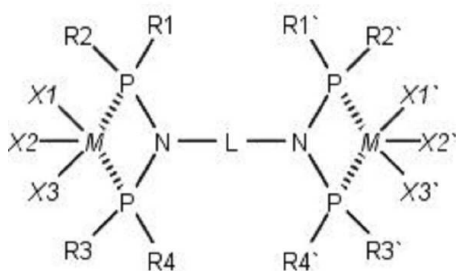


[0137]

[0138] 상기 화학식 1-1에서, R1 내지 R4와 \*는 상기 화학식 1과 동일하고, 상기 M은 전이금속일 수 있으며, 바람직하게 Cr일 수 있고, 상기 X1 내지 X3은 각각 서로 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, 또는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 헤테로알킬기, 헤테로알케닐기 또는 헤테로아릴알킬기, 또는 할로젠기일 수 있다.

[0139] 또한, 전이금속 화합물과 상기 화학식 1a로 표시되는 리간드 화합물은 하기 화학식 2a-1로 표시되는 것과 같이 배위결합 할 수 있다.

[0140] [화학식 1a-1]

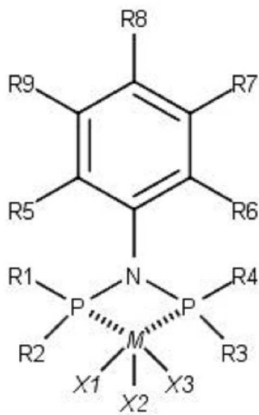


[0141]

[0142] 상기 화학식 1a-1에서, R1 내지 R4, X1 내지 X3 및 M은 상기 화학식 1-1에서 정의한 바와 같으며, R1' 내지 R4' 및 X1' 내지 X3'도 R1 내지 R4, X1 내지 X3와 동일하다.

[0143] 그리고, 전이금속 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 리간드 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것과 같이 배위결합 할 수 있다.

[0144] [화학식 2-1]



[0145]

[0146] 상기 화학식 2-1에서, X1 내지 X3 및 M은 상기 화학식 1-1에서 정의한 바와 같으며, R1 내지 R9는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0147] 구체적으로, 상기 전이금속 화합물은, 유기크롬 화합물을 포함할 수 있고, 상기 유기크롬 화합물은, 예를 들면, 크롬(III)아세틸아세토네이트, 삼염화크롬트리스테트라하이드로퓨란, 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트, 크롬(III)트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트), 크롬(III)벤조일아세토네이트, 크롬(III)헥사플루오로-2,4-헵테인디오네이트 및 크롬(III)아세테이트하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0149] 조촉매

[0150] 상기 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기금속 화합물로서, 일반적으로 전이금속 화합물 촉매 하에 올레핀을 다량화 할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 조촉매는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0151] [화학식 3]

[0152]  $-[Al(R_5)-O]c-$

[0153] 상기 화학식 3에서, R<sub>5</sub>은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이며,

[0154] [화학식 4]

[0155]  $D(R_6)_3$

[0156] 상기 화학식 4에서,

[0157] D는 알루미늄 또는 보론이고, R<sub>6</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[0158] [화학식 5]

[0159]  $[L-H]^+ [Q(E)_4]^-$

[0160] 상기 화학식 5에서,

[0161] L은 중성 루이스 염기이고,  $[L-H]^+$ 는 브론스테드 산이며, Q는 +3 형식 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고, E는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

- [0162] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로는, 예를 들어 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 될 수 있다.
- [0163] 상기 화학식 4로 표시되는 알킬 금속 화합물로는, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.
- [0164] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물로는, 예를 들어 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.
- [0165] 상기 일 실시예의 올리고머화 촉매계의 조촉매로 바람직하게는 알루미늄옥산을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 개질메틸알루미늄옥산(MMAO)을 사용할 수 있다.
- [0166] 상기 올리고머화 촉매계는 선형 알파 올레핀에 대한 선택도를 높이고, 다량화 반응 활성을 높이기 위해, 상기 리간드 화합물:전이금속 화합물:조촉매의 몰비는 약 0.5:1:1 내지 약 10:1:10,000일 수 있고, 바람직하게는 약 0.5:1:100 내지 약 5:1:3,000일 수 있다. 다만 본 명세서에 따른 올리고머화 촉매계가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0167] 상기 리간드 화합물, 전이금속 화합물, 및 조촉매를 포함하는 촉매계에 있어서, 상기 촉매계의 세 성분들은 동시에 또는 임의 순서로 순차적으로, 임의의 적합한 용매에서 단량체의 존재 또는 부재 하에 함께 첨가되어 활성이 있는 촉매로 수득될 수 있다. 적합한 용매로는 헵탄, 톨루엔, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 1-헥센, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 메탄올, 아세톤 등이 포함되며, 이에 제한되지 않는다.
- [0169] **실시예**
- [0170] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0172] **제조예: 올레핀의 다량화 반응**
- [0173] **1) 촉매 용액의 제조**
- [0174] 아르곤 가스 하에서  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (17.5 mg, 0.05 mmol)와, 소정의 리간드 화합물 (1.1 eq. to Cr)을 플라스크에 넣고 100 ml의 메틸사이클로헥산을 첨가하고 교반하여 0.5 mM (Cr기준) 촉매 용액을 제조하였다.

[0175] 2) 올레핀의 다량화 반응

[0176] 600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하여 120로 2시간 동안 진공을 잡은 후, 내부를 아르곤으로 치환하고 온도를 60로 내렸다. 그 후, 140 g의 메틸사이클로헥산 및 MMAO (8.6 wt%, 아이소헵테인 용액) 1.6 ml (Al/Cr=1200) 를 주입하고, 상기 0.5 mM 촉매 용액 5 ml (2.5umol)를 반응기에 주입하였다. 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 벨브를 열어 반응기 안을 에틸렌으로 채운 다음, 500 rpm으로 15분간 교반하였다.

[0177] 3) 샘플 채취

[0178] 에틸렌 라인 벨브를 잠그고, 반응기를 드라이 아이스/아세톤 bath를 이용하여 0로 식힌 후, 미반응 에틸렌을 천천히 vent 하고 노네인(GC internal standard)을 1 ml 넣어주었다. 이 후, 반응기의 액체 부분을 샘플로서 조금 취하여 물로 quench 하고, 유기층을 PTFE 실린지 필터로 필터하여 GC 분석을 수행하였다.

[0180] **실시예 1**

[0181] 상기 제조예의 샘플을 아르곤 가스가 채워진 반응기에 넣고, 교반 및 벤트를 반복하여 잔류 에틸렌을 최대한 제거한 후, 비활성화제로서, 대전방지제(고분자 첨가제)의 1 종인 비스(2-히드록시에틸)헥타데실아민(Atmer 163)을 투여하고 10 분간 교반하였다. 그리고, 생성물 분리 공정(예, 증류) 환경을 조성하기 위해, 3.5 시간 동안 150℃로 가열하여 열 이력을 준 후, 온도를 상온(약 25℃)으로 내린 후 GC 분석을 수행하였다.

[0183] **실시예 2**

[0184] 비활성화제로 Atmer 163 대신, 데칸올과 Atmer 163의 혼합 용액을 투여한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이력을 준 후 GC 분석을 수행하였다.

[0186] **실시예 3**

[0187] 비활성화제로 Atmer 163 대신, 트리아이소프로판올아민(triisopropanolamine, TIPA)을 투여한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이력을 준 후 GC 분석을 수행하였다.

[0189] **실시예 4**

[0190] 비활성화제로 Atmer 163 대신, 퀴드롤(N,N,N,N-테트라키스(2-하이드록시프로필)-에틸렌디아민(quadrol(N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine)을 투여한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이력을 준 후 GC 분석을 수행하였다.

[0192] **비교예 1**

[0193] 비활성화제를 투여하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이력을 준 후 GC 분석을 수행하였다.

[0195] **비교예 2**

[0196] 비활성화제로 Atmer 163 대신, 데칸올을 투여한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 열 이력을 준 후 GC 분석을 수행하였다.

[0198] **실험예 1: 비활성화제 종류에 따른 평가**

[0199] 하기 표 1에 올레핀 다량화 반응의 생성물을 GC 분석하여 얻은 결과(제조예)와 비활성화제를 투여한 후의 생성물을 GC 분석하여 얻은 결과(실시예 및 비교예)를 비교하여 각 화합물의 증감을 %로 나타내었다.

표 1

	비활성화제	1-C <sub>6</sub>	iso-C <sub>6</sub>	1-C <sub>8</sub>	iso-C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	PE Wax (g)
실시예 1	Atmer 163	100%	99%	97%	139%	101%	1.7
실시예 2	Atmer 163+데칸올	99%	99%	99%	102%	104%	0.4
실시예 3	TIPA	105%	104%	99%	103%	101%	-
실시예 4	Quadrol	99%	99%	100%	104%	102%	-
비교예 1	X	95%	117%	97%	260%	112%	1.9
비교예 2	데칸올	97%	99%	100%	101%	105%	1.2

[0201] 상기 표 1을 참조하면, 고분자 첨가제를 사용한 실시예 1 내지 4 경우에는 사슬이 긴 알파 올레핀, 즉 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>40</sub>의 함량이나, C<sub>6</sub> 이성질체의 함량이 기존의 비활성화제를 사용한 비교예 1 및 2에 비하여 그 효과가 유사하거나 더 우수함을 확인할 수 있었고, 구체적으로 고휘 알파 올레핀(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)의 경우에는 실시예들이 비교예들에 비하여 약 1-5%가량 감량되었고, C<sub>6</sub> 이성질체의 함량은 약 20% 가량 더 감량되었음을 확인할 수 있었다.

[0202] 이를 통해, 본 명세서에 따른 올리고머화 방법을 이용하여 올리고머화 촉매계의 활성을 저하할 경우, 생성물의 추가적인 다량화 반응, 이성체화 반응 등의 부반응을 효과적으로 방지할 수 있음을 확인할 수 있으며, 결정적으로 고분자 첨가제로 사용되는 물질을 비활성화제로 사용하였기 때문에 별도의 분리가 필요 없는 이점을 갖고 있는 바, 비활성화제를 사용하지 않은 경우뿐만 아니라, 기존에 사용되어 오던 비활성화제 보다 올리고머화 촉매계의 비활성화에 유리하다는 것을 확인하였다.

[0204] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.