



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월12일
 (11) 등록번호 10-1757369
 (24) 등록일자 2017년07월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 9/02 (2006.01) C07C 11/107 (2006.01)
 C07F 11/00 (2006.01) C07F 9/50 (2006.01)
 C07F 9/70 (2006.01) C07F 9/90 (2006.01)
 C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/42 (2006.01)
 C08F 4/6592 (2006.01) C08F 4/69 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C07F 9/02 (2013.01)
 C07C 11/107 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0169714
- (22) 출원일자 2015년12월01일
 심사청구일자 2015년12월01일
- (65) 공개번호 10-2016-0071322
- (43) 공개일자 2016년06월21일
- (30) 우선권주장
 1020140178771 2014년12월11일 대한민국(KR)
 1020150073180 2015년05월26일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 CN103285926 A
 CN100651342 A
 US20120310025 A1

- (73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
 이용호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 신은지
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 방성철

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

(57) 요약

본 발명은 리간드 화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 올레핀 올리고머화 촉매 시스템은 우수한 촉매 활성을 가지면서도 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타내어, 보다 효율적인 알파-올레핀의 제조를 가능케 한다.

(52) CPC특허분류

C07F 11/00 (2013.01)

C07F 9/50 (2013.01)

C07F 9/70 (2013.01)

C07F 9/90 (2013.01)

C08F 10/00 (2013.01)

C08F 4/42 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 4/69 (2013.01)

(72) 발명자

박진영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

사석필

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이기수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

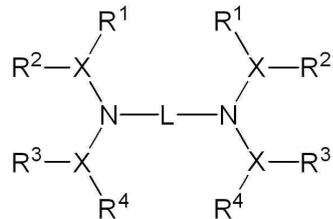
청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L은 질소(N) 원자 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커로서, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기이고,

X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

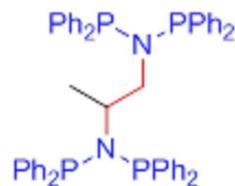
청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 링커는 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기인 리간드 화합물.

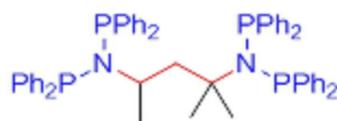
청구항 4

제 2 항에 있어서, 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 리간드 화합물:

[화학식 3]



[화학식 4]



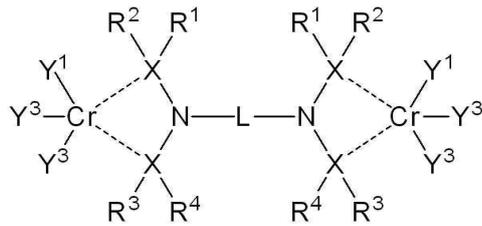
청구항 5

삭제

청구항 6

하기 화학식 2'로 표시되는 유기크롬 화합물:

[화학식 2']



상기 화학식 2'에서,

L은 질소(N) 원자 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커로서, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기이고,

X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,

Cr은 크롬이고,

Y¹ 내지 Y³는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 링커는 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기인 유기크롬 화합물.

청구항 8

i) 크롬 소스; 제 2 항의 리간드 화합물; 및 조촉매, 또는

ii) 제 6 항의 유기크롬 화합물; 및 조촉매

를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

청구항 9

제 8 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, 크로뮴(III) 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트), 및 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 조촉매는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리아이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리아이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminium), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminumoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

청구항 11

제 8 항에 따른 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 알파-올레핀은 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 혼합물을 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[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.

배경 기술

[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] 그러나, 이전에 알려진 촉매 시스템은 1-헥센 또는 1-옥텐 등에 대한 선택도가 충분치 않거나, 올리고머화에 대한 촉매 활성이 열악한 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성과 선택도의 발현을 가능케 하는 신규한 리간드 화합물을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성과 선택도의 발현을 가능케 하는 신규한 유기크롬 화합물을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물 또는 유기크롬 화합물을 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,

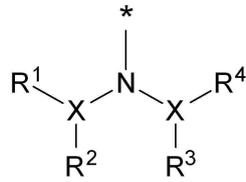
[0011] 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 그룹을 두 개 이상 포함하고,

[0012] 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하며,

[0013] 상기 링커는 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는

알케닐렌기인 리간드 화합물이 제공된다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1에서,

[0017] N은 질소이고,

[0018] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

[0019] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,

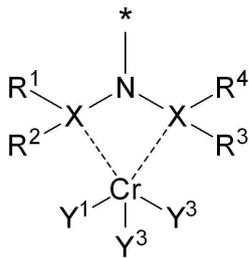
[0020] *는 결합 부위를 나타내고, 실선은 공유 결합을 나타낸다.

[0021] 그리고, 본 발명에 따르면,

[0022] 분자 내에 하기 화학식 1'로 표시되는 둘 이상의 그룹과, 상기 화학식 1'로 표시되는 각각의 그룹 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하며,

[0023] 상기 링커는 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기인 유기크롬 화합물이 제공된다:

[0024] [화학식 1']



[0025]

[0026] 상기 화학식 1'에서,

[0027] N은 질소이고,

[0028] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

[0029] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,

[0030] Cr은 크롬이고,

[0031] Y¹ 내지 Y³는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이고,

[0032] *는 결합 부위를 나타내고, 실선은 공유 결합을 나타내고, 점선은 배위 결합을 나타낸다.

[0033] 그리고, 본 발명에 따르면,

[0034] i) 크롬 소스; 상기 리간드 화합물; 및 조촉매, 또는

[0035] ii) 상기 유기크롬 화합물; 및 조촉매

[0036] 를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다.

[0037] 그리고, 본 발명에 따르면, 상기 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 올레핀 올리고머화 촉매 시스템은 우수한 촉매 활성을 가지면서도 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타내어, 보다 효율적인 알파-올레핀의 제조를 가능케 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 구현 예들에 따른 리간드 화합물, 유기크롬 화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0040] 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.

[0041] 그리고, 본 명세서에서 '촉매 시스템'이라 함은 크롬 소스, 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분, 또는 대안적으로, 유기크롬 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, 답지 또는 비답지 상태로 사용될 수 있다.

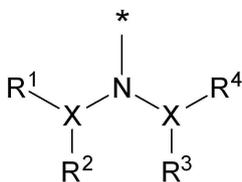
[0043] 발명의 일 구현 예에 따르면,

[0044] 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 그룹을 두 개 이상 포함하고,

[0045] 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하며,

[0046] 상기 링커는 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기인 리간드 화합물이 제공된다:

[0048] [화학식 1]



[0049] 상기 화학식 1에서,

[0051] N은 질소이고,

[0052] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

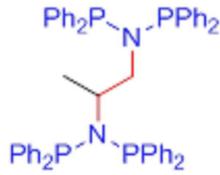
[0053] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

[0054] 본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 상기 구조를 만족하는 리간드 화합물을 올레핀의 올리고머화용 촉매 시스템에 적용할 경우, 우수한 촉매 활성을 나타내면서도 1-헥센 또는 1-옥텐 등의 알파-올레핀에 대한 높은 선택도를 나타내어 보다 효율적인 알파-올레핀의 제조를 가능케 함이 확인되었다.

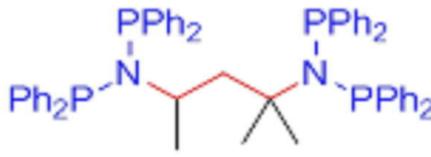
[0055] 발명의 구현 예에 따르면, 상기 리간드 화합물은 분자 내에 상기 화학식 1로 표시되는 그룹 (예를 들어, 디포스포노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl moiety))을 둘 이상 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 갖는다. 이러한 링커는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알킬렌기, 보다 구체적인 예에서, 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있다.

[0056] 보다 구체적으로, 이러한 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있는 링커는 이하의 화학식 3 또는 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 그룹의 질소 사이를 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기(1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합)로 연결하면서, 이러한 알킬렌기에 포함된 하나 이상의 탄소가 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 추가 치환된 분지쇄형 알킬렌기의 구조를 가질 수 있다:

[0057] [화학식 3]



[화학식 4]



[0058]

[0059] 이러한 링커는 기존에 알려진 링커, 리간드 화합물 또는 유기크롬 화합물 등의 구조와 비교하여, 둘 이상의 화학식 1의 그룹 사이를 비교적 근거리(1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합)로 연결할 수 있으며, 방향족 환 또는 지방족 환이 포함된 다른 종류의 링커와 비교하여, 유연성(Flexible)이 큰 구조적 특성을 가질 수 있다. 그 결과, 일 구현예의 리간드 화합물 및 이로부터 얻어지는 유기크롬 화합물 등을 적용할 경우, 올레핀(에틸렌)의 올리고머화 과정에서, 서로 인접한 상기 화학식 1의 그룹들 및 인접한 크롬 활성점들이 보다 쉽게 상호작용할 수 있고, 더 나아가 각 활성점들에 결합된 올레핀(에틸렌)들이 매우 용이하게 상호작용 및 결합할 수 있는 것으로 예측된다. 이 때문에, 상기 일 구현예의 리간드 화합물 등을 적용할 경우, 올레핀(에틸렌)의 올리고머화에 대해 보다 높은 활성이 발현될 수 있을 뿐 아니라, 상기 올리고머화를 통한 삼량화 또는 사량화 산물인 1-헥센 또는 1-옥텐을 보다 선택성 높게 얻을 수 있는 것으로 보인다.

[0060] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 리간드 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0061] 먼저, 상기 리간드 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹을 갖는다. 그리고, 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹은 상술한 링커에 의해 연결된다.

[0062] 상기 화학식 1에서 N은 질소이다.

[0063] 그리고, 상기 화학식 1에서 X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 그룹은 각각의 X가 인(P)인 디포스포노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl moiety)일 수 있다.

[0064] 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기일 수 있다. 여기서, 상기 하이드로카빌기는 탄화수소에서 수소 원자의 제거에 의해 형성된 1가의 기이다. 그리고, 상기 헤테로 하이드로카빌기는 헤테로 원자를 포함하는 탄화수소에서 수소 원자의 제거에 의해 형성된 1가의 기이다.

[0065] 비제한적인 예로, 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 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 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있다. 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 및 알콕시기에 포함된 적어도 하나의 수소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로젠 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다.

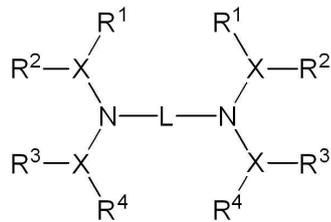
[0066] 보다 구체적으로, 상기 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 프로페닐(propenyl), 프로피닐(propynyl), 부틸(butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 2-메틸사이클로헥실(2-methylcyclohexyl), 2-에틸사이클로헥실(2-ethylcyclohexyl), 2-이소프로필사이클로헥실(2-isopropylcyclohexyl), 벤질(benzyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 자일릴(xyllyl), o-메틸페닐(o-methylphenyl), o-에틸페닐(o-ethylphenyl), o-이소프로필페닐(o-isopropylphenyl), o-t-부틸페닐(o-t-butylphenyl), o-메톡시페닐(o-methoxyphenyl), o-이소프로폭시페닐(o-isopropoxyphenyl), m-메틸페닐(m-methylphenyl), m-에틸페닐(m-ethylphenyl), m-이소프로필페닐(m-isopropylphenyl), m-t-부틸페닐(m-t-butylphenyl), m-메톡시페닐(m-methoxyphenyl), m-이소프로폭시페닐(m-isopropoxyphenyl), p-메틸페닐(p-methylphenyl), p-에틸페닐(p-ethylphenyl), p-이소프로필페닐(p-isopropylphenyl), p-t-부틸페닐(p-t-butylphenyl), p-메톡시페닐(p-methoxyphenyl), p-이소프로폭시페닐(p-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.

[0067] 그리고, 상기 리간드 화합물에서, 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹은 각 그룹의 질소 원자 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커에 의해 연결된다. 특히, 발명의 구현 예에 따르면, 상기

링커는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기로서, 보다 구체적인 예에서, 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있다. 가장 구체적인 예에서, 상기 링커는 상기 화학식 1로 표시되는 그룹의 질소 사이를 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기(1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합)로 연결하면서, 이러한 알킬렌기에 포함된 하나 이상의 탄소가 하나 이상의 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 추가 치환된 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있다.

[0068] 상술한 리간드 화합물은 분자 내에 두 개의 상기 화학식 1로 표시되는 그룹을 갖는 화합물로서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 될 수 있다:

[0069] [화학식 2]



[0070]

[0071] 상기 화학식 2에서,

[0072] L은 질소(N) 원자 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커로서, 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기이고,

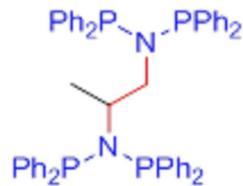
[0073] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

[0074] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

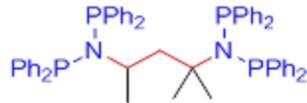
[0075] 또한, 상술한 리간드 화합물의 가장 구체적인 예로는 하기 화학식 3 또는 4의 화합물을 들 수 있다:

[0076] [화학식 3]

[화학식 4]



[0077]



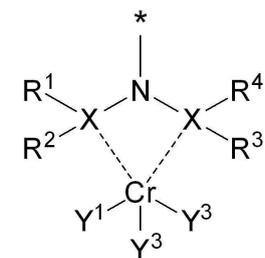
[0078] 상술한 리간드 화합물은 상기 예들 이외에도 전술한 조건을 만족하는 범위에서 다양한 조합으로 구현될 수 있다. 그리고, 상기 리간드 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있다.

[0079] 발명의 다른 구현 예에 따르면,

[0080] 분자 내에 하기 화학식 1'로 표시되는 둘 이상의 그룹과, 상기 화학식 1'로 표시되는 각각의 그룹 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하며,

[0081] 상기 링커는 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기인 유기크롬 화합물이 제공된다:

[0082] [화학식 1']



[0083]

[0084] 상기 화학식 1'에서,

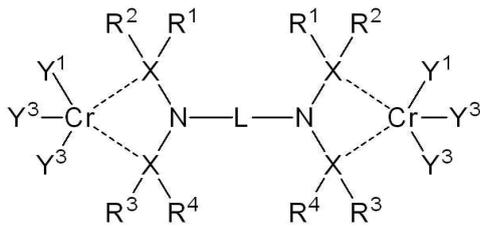
- [0085] N은 질소이고,
- [0086] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,
- [0087] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,
- [0088] Cr은 크롬이고,
- [0089] Y¹ 내지 Y³는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이고,
- [0090] *는 결합 부위를 나타내고, 실선은 공유 결합을 나타내고, 점선은 배위 결합을 나타낸다.

[0091] 상기 유기크롬 화합물은 상술한 리간드 화합물의 크롬 착화합물(complex compound)로서, 크롬 소스에 함유된 크롬이 상기 화학식 1로 표시되는 그룹에 포함된 두 개의 X에 배위 결합을 이룬 형태를 갖는다. 이러한 유기크롬 화합물은 올레핀의 올리고머화 반응용 촉매 시스템에 적용되어 향상된 촉매 활성과 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있다.

[0092] 한편, 상기 화학식 1'에서, 상기 X와 R¹ 내지 R⁴에 대한 설명과 구체적인 예들은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다. 그리고, 상기 화학식 1'에서 Cr은 크롬이고, 상기 Y¹, Y² 및 Y³는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

[0093] 구체적으로, 상기 유기크롬 화합물은 하기 화학식 2'로 표시될 수 있다:

[0094] [화학식 2']



- [0095]
- [0096] 상기 화학식 2'에서,
- [0097] L은 질소(N) 원자 사이를 1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커로서, 하나 이상의 헤테로 원소를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기이고,
- [0098] X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,
- [0099] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,
- [0100] Cr은 크롬이고,
- [0101] Y¹ 내지 Y³는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.
- [0102] 그리고, 상기 화학식 2'에서 L은 일 구현예의 리간드 화합물에 관하여 설명한 바와 같이, 탄소수 3 내지 10의 분지쇄형 알킬렌기 또는 알케닐렌기, 보다 구체적으로, 탄소수 3 내지 8의 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있으며, 가장 구체적인 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 그룹의 질소 사이를 탄소수 2 또는 3의 알킬렌기(1 또는 2개의 연속적 탄소-탄소 결합)로 연결하면서, 이러한 알킬렌기에 포함된 하나 이상의 탄소가 하나 이상의 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 추가 치환된 분지쇄형 알킬렌기로 될 수 있다.
- [0103] 그리고, 상기 화학식 1'의 유기크롬 화합물은 상기 리간드 화합물과 크롬 소스를 반응시키는 통상적인 방법으로 형성될 수 있다.
- [0104] 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상술한 리간드 화합물 또는 유기 크롬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다.
- [0105] 일 예로, 상기 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템에는, 크롬 소스; 상술한 일 구현예의 리간드 화합물; 및 조촉

매가 포함될 수 있다. 다른 일 예로, 상기 올레핀 올리고머화 촉매 시스템에는, 상술한 다른 구현예의 유기크롬 화합물; 및 조촉매가 포함될 수 있다. 즉, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템은 i) 크롬 소스, 상술한 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분계 촉매 시스템, 또는 ii) 상술한 유기크롬 화합물 및 조촉매를 포함하는 2 성분계 촉매 시스템일 수 있다.

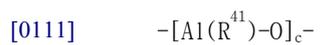
[0106] 상기 촉매 시스템에 있어서, 상기 크롬 소스는 크롬의 산화 상태가 0 내지 6인 유기 또는 무기 크롬 화합물로서, 예를 들어 크롬 금속이거나, 또는 임의의 유기 또는 무기 라디칼이 크롬에 결합된 화합물일 수 있다. 여기서, 상기 유기 라디칼은 라디칼당 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 에스테르, 케톤, 아미노, 카르복실레이트 라디칼 등일 수 있고, 상기 무기 라디칼은 할라이드, 황산염, 산화물 등일 수 있다.

[0107] 보다 구체적으로, 상기 크롬 소스는 올레핀의 올리고머화에 높은 활성을 나타낼 수 있고 사용 및 입수가 용이한 화합물로서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III) 클로라이드 테트라하이드로푸란, 크로뮴(III) 2-에틸헥사노에이트, 크로뮴(III) 아세테이트, 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 크로뮴(III) 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3.5-헵테인디오네이트), 및 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0108] 또한, 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.

[0109] 예를 들어, 상기 조촉매는 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다:

[0110] [화학식 4]



[0112] 상기 화학식 4에서, R^{41} 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 정수이고,

[0113] [화학식 5]



[0115] 상기 화학식 5에서, D는 알루미늄 또는 보론이고, R^{51} 은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[0116] [화학식 6]



[0118] 상기 화학식 6에서,

[0119] 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.

[0120] 구체적인 예로서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산일 수 있다.

[0121] 그리고, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

[0122] 또한, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 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-디에틸아닐리니움테트라페닐 보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(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-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등 일 수 있다.

[0123] 또한, 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 유기붕소 화합물, 유기마그네슘 화합물, 유기아연 화합물, 유기리튬 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리아이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리아이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminum), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminumoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

[0124] 한편, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들의 함량비는 촉매 활성과 선형 알파-올레핀에 대한 선택도 등을 고려하여 결정될 수 있다. 일 예에 따르면, 상기 3 성분계 촉매 시스템인 경우, 상기 리간드 화합물의 디포스피노아미닐 잔기: 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 유기크롬 화합물의 디포스피노아미닐 잔기: 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.

[0125] 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, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 1-헥센, 1-옥텐, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 메탄올, 아세톤 등이 사용될 수 있다.

[0126] 또한, 일 예에서, 상기 촉매 시스템은 담체를 더욱 포함할 수 있다. 즉, 상술한 일 구현예의 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, Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, Mg(NO₃)₂ 등과 같은 금속의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.

[0127] 한편, 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상기 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는 에틸렌 올리고머화 방법이 제공된다.

[0128] 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.

[0129] 그리고, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 불활성 용매 하에서 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 불활성 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸

사이클로펜탄, n-헥산, 1-헥센, 1-옥텐 등일 수 있다.

[0130] 그리고, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 약 0 내지 200 °C, 또는 약 0 내지 150 °C, 또는 약 30 내지 100 °C, 또는 약 50 내지 100 °C의 온도 하에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 반응은 약 15 내지 3000 psig, 또는 15 내지 1500 psig, 또는 15 내지 1000 psig의 압력 하에서 수행될 수 있다.

[0131] 상술한 올리고머화 반응은 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 혼합물을 포함하는 알파-올레핀의 선택적 형성을 위한 방법에 적절히 적용될 수 있다.

[0133] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

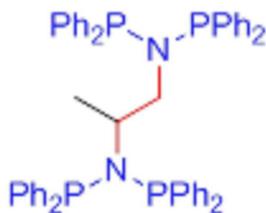
[0135] **제조예: 리간드 화합물의 합성**

[0136] 모든 반응은 Schlenk technique 또는 glovebox를 이용하여 아르곤 하에서 진행되었다. 합성된 리간드는 Varian 500 MHz spectrometer를 이용하여 ¹H (500 MHz)와 ³¹P (202 MHz) NMR spectra를 찍어 분석하였다. Shift는 residual solvent peak를 reference로 하여 TMS로부터 downfield에서 ppm으로 나타내었다. Phosphorous probe는 aqueous H₃PO₄로 calibration하였다.

[0138] **(제조예 1: 화학식 3의 화합물 합성)**

[0139] 아르곤(Ar) 분위기 하에서, 1,2-디아미노프로판과, 트리에틸아민 (1,2-디아미노프로판에 대한 3 내지 10 당량)을 디클로로메탄 (약 50ml)에 용해시켰다. 플라스크를 water bath에 담근 상태에서, 클로로디페닐포스핀 (1,2-디아미노프로판에 대한 4 당량)을 천천히 넣고 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, 디에틸에테르(또는 THF) 용매를 넣어 충분히 교반하고, air free glass filter로 트리에틸암모늄 클로라이드 염을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여, 하기 화학식 3의 리간드 화합물을 합성하였다.

[0140] [화학식 3]

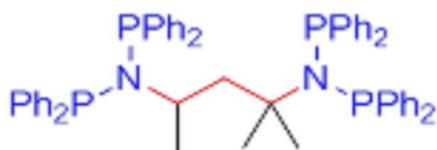


[0141] ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 58.5(s), 50.4 / 55.8 (broad) ppm

[0144] **(제조예 2: 화학식 4의 화합물 합성)**

[0145] 1,2-디아미노프로판 대신 2,4-디아미노-4-메틸펜탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 4의 리간드 화합물을 합성하였다.

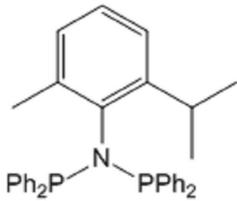
[0146] [화학식 4]



[0147] ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 55.0(broad, s), 47.7 (broad, s) ppm

[0150] **(비교 제조예 1: 리간드 화합물의 합성)**

[0151] 1,2-디아미노프로판 대신 2-이소프로필-6-메틸아닐린을 사용하고, 클로로디페닐포스핀을 2-이소프로필-6-메틸아닐린에 대한 2 당량으로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식의 리간드 화합물을 합성하였다.



[0152]

[0153]

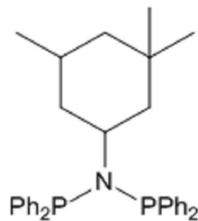
³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 57 ppm

[0155]

(비교 제조예 2: 리간드 화합물의 합성)

[0156]

1,2-디아미노프로판 대신 3,3,5-트리메틸시클로헥산아민을 사용하고, 클로로디페닐포스핀을 3,3,5-트리메틸시클로헥산아민에 대한 2 당량으로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식의 리간드 화합물을 합성하였다.



[0157]

[0158]

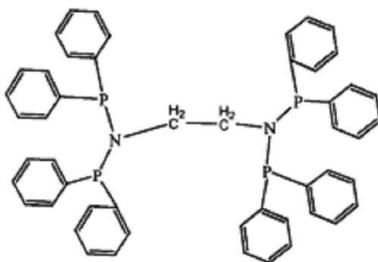
³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 45.5 (br s), 55.5 (br s)

[0160]

(비교 제조예 3: 리간드 화합물의 합성)

[0161]

1,2-디아미노프로판 대신 1,2-디아미노에탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 4의 리간드 화합물을 합성하였다.



[0163]

[0164]

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 62ppm

[0166]

실시예 1

[0167]

아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg, 0.05 mmol)와 제조예 1에 따른 리간드 화합물 (0.025 mmol)를 플라스크에 담은 후, 여기에 10 ml의 사이클로헥산을 넣고 교반하여 5 mM (Cr 기준)의 촉매 용액을 준비하였다.

[0168]

600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하여 120 °C로 2 시간 동안 진공을 잡은 후, 내부를 아르곤으로 치환하고 온도를 45 °C로 내렸다. 그 후, 90 ml의 사이클로헥산 및 2ml의 MMAO (isoheptane solution, Al/Cr=1200)를 주입하고, 상기 촉매 용액 0.5 ml (2.5 마이크로 몰 Cr)를 주입하였다. 2 분 동안 500 rpm으로 교반 후, 45 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 밸브를 열어 반응기 안을 에틸렌으로 채운 다음, 45 °C로 제어되도록 조절하여 500 rpm으로 15 분 동안 교반하였다. 에틸렌 라인 밸브를 잠그고, 반응기를 드라이 아이스/ 아세톤 bath를 이용하여 0°C로 식힌 후, 미반응 에틸렌을 천천히 vent한 후 0.5 ml의 노네인(GC internal standard)을 넣어주었다. 10 초 동안 교반한 다음, 반응기의 액체 부분을 2ml 취하여 물로 quench하고, 얼어진 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) 400 ml를 넣어 교반하고 필터하여 고체의 양을 분석하였다. 수득한 폴리머는 65°C vacuum oven 에서 밤새 건조하였다.

[0170] **실시예 2**

[0171] 제조예 1에 따른 리간드 화합물 대신 제조예 2에 따른 리간드 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[0173] **비교예 1**

[0174] 제조예 1에 따른 리간드 화합물 대신 비교 제조예 1에 따른 리간드 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[0176] **비교예 2**

[0177] 제조예 1에 따른 리간드 화합물 대신 비교 제조예 2에 따른 리간드 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[0179] **비교예 3**

[0180] 제조예 1에 따른 리간드 화합물 대신 비교 제조예 3에 따른 리간드 화합물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[0182] **비교예 4**

[0183] 리간드 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[0185] 하기 실시예 및 비교예의 올리고머화 반응에서, 촉매 활성 및 얻어진 생성물을 분석하여 그 분석 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0187]

| 리간드 | | 실시예 1 | 실시예 2 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|------------------------------|--|-------|-------|----------|----------|----------|-------|
| | | 제조예 1 | 제조예 2 | 비교 제조예 1 | 비교 제조예 2 | 비교 제조예 3 | 없음 |
| 촉매 활성 (Ton/molCr/hr) | | 39 | 38 | 21 | 10 | 5.2 | 1.3 |
| 알파-올레핀 (wt%) | 1-C ₆ | 21.0 | 18.4 | 27.1 | 12.0 | 10.8 | 6.8 |
| | 1-C ₈ | 59.5 | 65.4 | 56.3 | 68.9 | 56.8 | 4.2 |
| | (합) | 80.5 | 83.8 | 83.4 | 80.9 | 67.6 | 11.0 |
| | 1-C ₁₀ to 1-C ₄₀ | 6.8 | 6.8 | 10.1 | 9.3 | 10 | 20.4 |
| C ₆ isomers (wt%) | | 6.5 | 4.1 | 3.9 | 6.6 | 8.9 | 4.1 |
| Poly alpha-olefine (wt%) | | 4 | 1.4 | 0.5 | 0.1 | 12.3 | 50.7 |

[0188] 상기 표 1 내지 3을 참고하면, 실시예들의 경우 비교예들에 비하여 촉매 활성이 높거나, 1-헥센과 1-옥텐에 대한 선택도의 합이 높게 나타나는 것으로 확인되었다.