

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

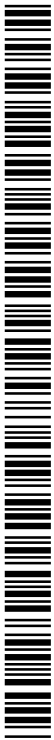
(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 12월 23일 (23.12.2015)



(10) 국제공개번호  
WO 2015/194887 A1

- (51) 국제특허분류: C08F 4/22 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)  
C07F 9/02 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006199
  - (22) 국제출원일: 2015년 6월 18일 (18.06.2015)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2014-0074370 2014년 6월 18일 (18.06.2014) KR  
10-2014-0180749 2014년 12월 15일 (15.12.2014) KR
  - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 이용호 (LEE, Yong Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신은지 (SHIN, Eun Ji); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박진영 (PARK, Jin Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 사석필 (SA, Seok Pil); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (LEE, Ki Soo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2015/194887 A1

(54) Title: LIGAND COMPOUND, ORGANIC CHROME COMPOUND, CATALYST SYSTEM FOR OLEFIN OLIGOMERIZATION, AND METHOD FOR OLIGOMERIZING OLEFIN USING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a ligand compound, a catalyst system for olefin oligomerization, and a method for oligomerizing olefin using the same. The catalyst system for olefin oligomerization according to the present invention exhibits high selectivity to 1-hexene or 1-octene while having excellent catalytic activity, thereby making it possible to prepare alpha-olefin more efficiently.

(57) 요약서: 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.

**【명세서】**

**【발명의 명칭】**

리간드 화합물, 유기크롬 화합물, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법

5 **【관련 출원(들)과의 상호 인용】**

본 출원은 2014 년 6 월 18 일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0074370 호 및 2014 년 12 월 15 일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0180749 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 **【기술분야】**

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.

**【발명의 배경이 되는 기술】**

15 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.

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

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  
25 가능케 하는 촉매 시스템에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

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

30 또한, 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성과

선택도의 발현을 가능케 하는 신규한 유기크롬 화합물을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물 또는 유기크롬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 촉매 시스템을 이용한 올레핀의 올리고머화 방법을  
5 제공하기 위한 것이다.

**【과제의 해결 수단】**

본 발명에 따르면,

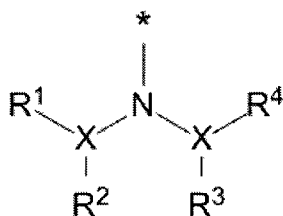
분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및

상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소  
10 결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로 이루어지고;

상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환  
15 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는, 리간드 화합물이 제공된다:

[화학식 1]



20 상기 화학식 1에서,

N은 질소이고,

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

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

25 그리고, 본 발명에 따르면,

분자 내에 하기 화학식 3으로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및

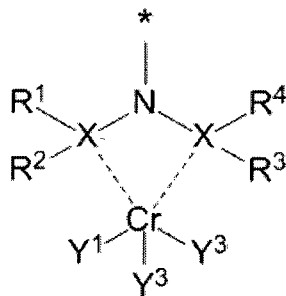
상기 화학식 3으로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소

결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로 이루어지고;

- 5        상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는, 유기크롬 화합물이 제공된다:

[화학식 3]



10

상기 화학식 3에서,

N은 질소이고,

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

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로

15 하이드로카빌기이고,

Cr은 크롬이고,

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup> 는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

그리고, 본 발명에 따르면,

20 i) 크롬 소스, 상기 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

ii) 상기 유기크롬 화합물 및 조촉매

를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다.

그리고, 본 발명에 따르면, 상기 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는 올레핀의

25 올리고머화 방법이 제공된다.

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

5 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 균의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

10 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, 담지 또는 비담지 상태로 사용될 수 있다.

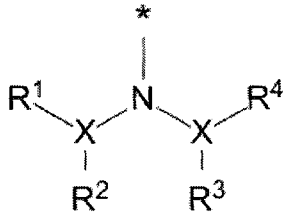
## I. 리간드 화합물

발명의 일 구현 예에 따르면,  
 20 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및  
 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로  
 25 이루어지고;

상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는, 리간드 화합물이 제공된다:

30 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
N은 질소이고,

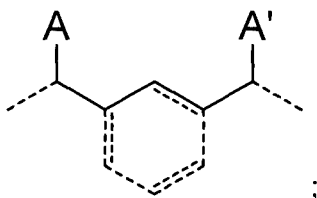
X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

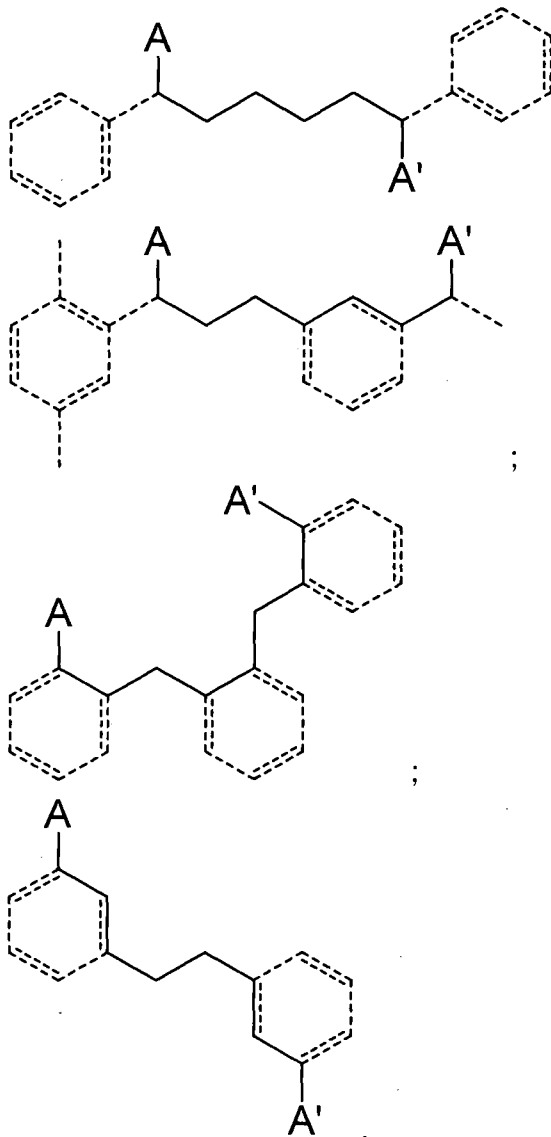
5 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 상기 조건을 만족하는 리간드 화합물을 올레핀의 올리고머화용 촉매 시스템에 적용할 경우, 우수한 촉매 활성을 나타내면서도 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타내어 보다 효율적인  
10 알파-올레핀의 제조를 가능케 함이 확인되었다.

발명의 구현 예에 따르면, 상기 리간드 화합물은 분자 내에 상기 화학식 1로 표시되는 그룹 (특히, 디포스피노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl moiety))을 둘 이상 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 연속된 4 내지 7 개, 혹은 4 내지 6개, 혹은 4 내지 5개, 혹은 4개의 탄소-탄소 결합으로  
15 연결하는 링커를 갖는다.

여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이가 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결된다고 함은, 하기 예시와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 임의의 그룹에서 다른 한 그룹에 이르는 최단 거리에 4 내지 7 개의 연속된 탄소-탄소 결합 (또는 5 내지 8 개의 탄소 원자)이 포함되어 있음을  
20 의미한다. 상기 탄소-탄소 결합은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 이중 결합일 수 있다. 하기 예시에서 상기 화학식 1로 표시되는 그룹은 편의상 A 또는 A' 으로 표시되었으며, 상기 A 및 A' 은 서로 같거나 다를 수 있다:





5            상기 구조를 만족하는 리간드 화합물은 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템에 적용되어 상기 화학식 1로 표시되는 각 그룹 및 이와 인접한 크롬 활성점 사이의 활발한 상호 작용을 가능케 하여 높은 올리고머화 반응 활성과 1-헥센, 1-옥텐 등에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있도록 한다.

10            그에 비하여, 상기 조건을 만족하지 못하는 화합물, 예를 들어, 하나의 상기 화학식 1로 표시되는 그룹을 갖는 화합물, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹의 질소 원자 사이를 4 개 미만 또는 7 개 초과인 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 갖는 화합물의 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 그룹과 크롬 활성점 사이의 상호 작용이 저조하여 촉매 활성이 떨어지거나 1-헥센, 1-옥텐에 대한 선택도가 떨어질 수 있다.

한편, 발명의 구현 예에 따르면, 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 아미널 잔기(diphosphino aminyl moiety)일 수 있다.

5 그리고, 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 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  
10 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, 할로겐 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다.

바람직하게는, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 메틸(methyl),  
15 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 프로펜일(propenyl), 프로피닐(propynyl), 부틸(butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 2-메틸사이클로헥실(2-methylcyclohexyl), 2-에틸사이클로헥실(2-ethylcyclohexyl), 2-이소프로필사이클로헥실(2-isopropylcyclohexyl), 벤질(benzyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 자일릴(xylyl), o-메틸페닐(o-methylphenyl), o-에틸페닐(o-ethylphenyl),  
20 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(o-isopropoxyphenyl),  
25 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),  
30 톨릴록시(tolylloxy), 디메틸아미노(dimethylamino), 티오메틸(thiomethyl), 또는

트리메틸실닐(trimethylsilyl) 그룹일 수 있다.

그리고, 상기 리간드 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹의 질소 원자 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함한다.

여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹이 각각 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결된다고 함은, 상기 화학식 1로 표시되는 임의의 그룹에서 다른 한 그룹에 이르는 최단 거리에 4 내지 7 개의 연속된 탄소-탄소 결합 (또는 5 내지 8 개의 탄소 원자)이 포함되어 있음을 의미한다. 즉, 상기 최단 거리에 놓인 탄소-탄소 결합이 4 내지 7 개라면, 상기 링커를 이루는 전체 구조는 특별히 제한되지 않는다.

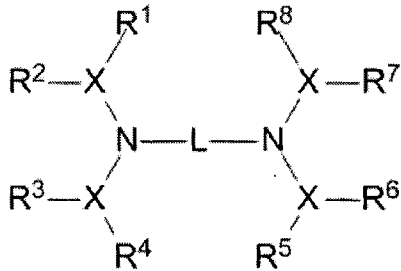
구체적으로, 상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹, 예를 들어 알킬렌 그룹 또는 알케닐렌 그룹으로 이루어질 수 있고, 보다 구체적으로 탄소수 5 내지 15, 혹은 탄소수 5 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 그룹 또는 알케닐렌 그룹으로 이루어질 수 있다.

또한, 상기 링커는 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 링커는 탄소수 1 내지 20, 혹은 탄소수 1 내지 10, 혹은 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 그룹 또는 알케닐렌 그룹의 하나 이상(예를 들어, 하나 또는 두 개의 알킬렌 그룹 또는 알케닐렌 그룹)과, 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 10의 아릴렌 그룹의 하나 이상(예를 들어, 하나 또는 두 개의 아릴렌 그룹)이 결합된 그룹으로 될 수 있고, 이때, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌 그룹은 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 추가 치환되거나 비치환될 수 있다.

그리고, 상기 링커의 적어도 어느 한 말단(예를 들어, 화학식 1이 결합된 링커의 어느 한 말단)에는 탄소수 6 내지 20, 혹은 탄소수 6 내지 10의 아릴기가 치환 또는 비치환될 수 있다. 특히, 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환된다. 또, 이러한 아릴기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 추가 치환 또는 비치환될 수 있다.

한편, 발명의 구현 예에 따르면, 분자 내에 두 개의 상기 화학식 1로 표시되는 그룹을 갖는 리간드 화합물로서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이 제공된다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,  
L은 상기 링커이고,

5 X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,  
R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

상기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물은 분자 내에 두 개의 상기 화학식 1로 표시되는 그룹을 갖는 화합물에 대한 일 예이다.

10 상기 화학식 2에서 X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)일 수 있고, 바람직하게는 인(P)일 수 있다.

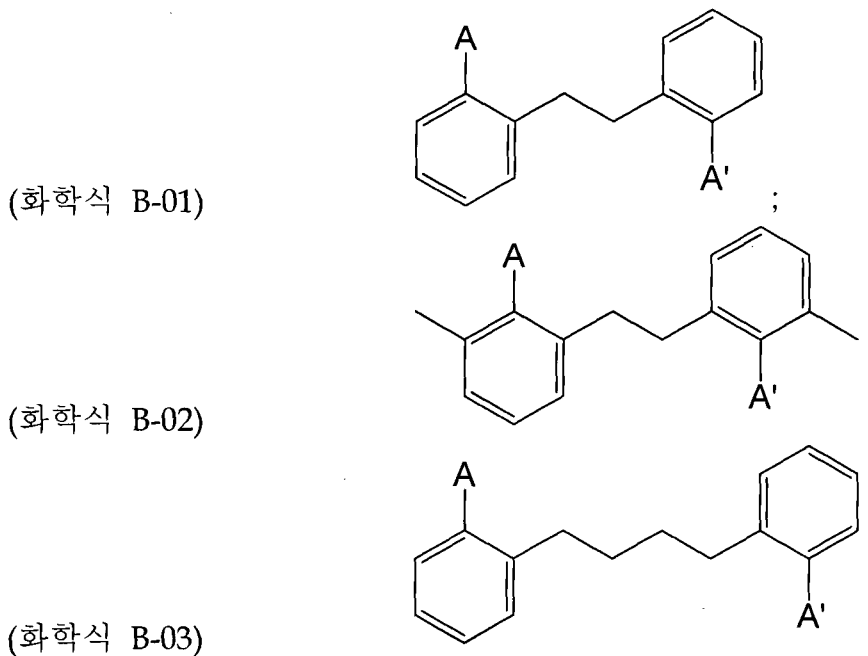
그리고, 상기 화학식 2에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기로서, 비제한적인 예로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬기, 치환  
15 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있다.

여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 및 알콕시기에 포함된 적어도 하나의 수소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의  
20 알콕시기, 할로겐 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다.

바람직하게는, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 프로페닐(propenyl), 프로피닐(propynyl), 부틸(butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 2-메틸사이클로헥실(2-methylcyclohexyl), 2-에틸사이클로헥실(2-ethylcyclohexyl),  
25 2-이소프로필사이클로헥실(2-isopropylcyclohexyl), 벤질(benzyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 자일릴(xyllyl), o-메틸페닐(o-methylphenyl), o-에틸페닐(o-ethylphenyl),

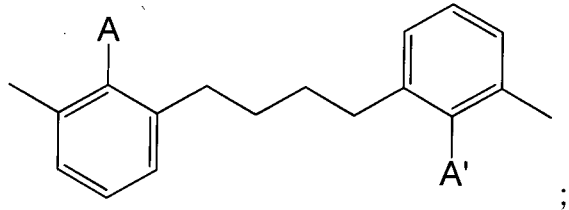
- o-이소프로필페닐(o-isopropylphenyl), o-t-부틸페닐(o-t-butylphenyl),  
 o-메톡시페닐(o-methoxyphenyl), o-이소프로폭시페닐(o-isopropoxyphenyl),  
 m-메틸페닐(m-methylphenyl), m-에틸페닐(m-ethylphenyl),  
 m-이소프로필페닐(m-isopropylphenyl), m-t-부틸페닐(m-t-butylphenyl),  
 5 m-메톡시페닐(m-methoxyphenyl), m-이소프로폭시페닐(o-isopropoxyphenyl),  
 p-메틸페닐(p-methylphenyl), 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),  
 10 안트라세닐(anthracenyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 페녹시(phenoxy),  
 톨릴록시(tolyloxy), 디메틸아미노(dimethylamino), 티오메틸(thiomethyl), 또는  
 트리메틸실닐(trimethylsilyl) 그룹일 수 있다.

발명의 구현 예에 따르면, 상술한 리간드 화합물은 다음과 같은 구조를  
 15 갖는 화합물일 수 있다. 아래의 예시에서 상기 화학식 1로 표시되는 그룹은  
 편의상 A 또는 A' 으로 표시되었으며, 상기 A 및 A' 은 서로 같거나 다를 수  
 있다.

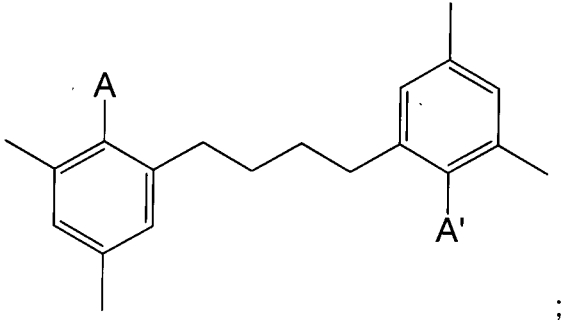


20

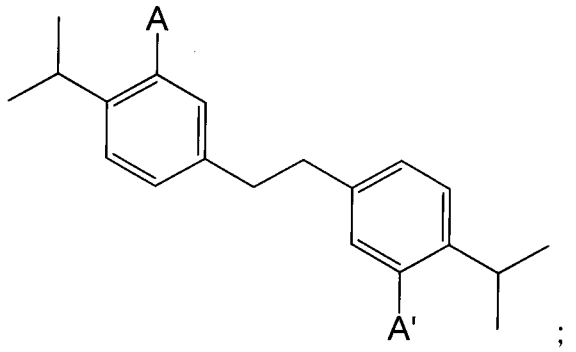
(화학식 B-04)



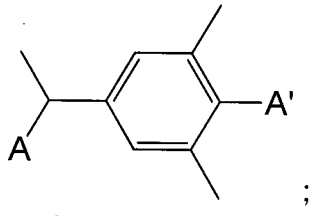
(화학식 B-05)



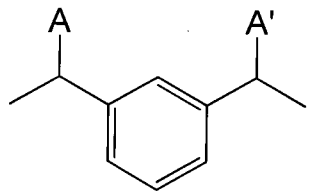
(화학식 B-06)



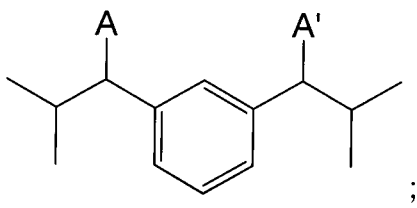
(화학식 B-07)



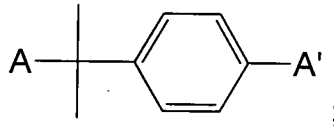
(화학식 B-08)



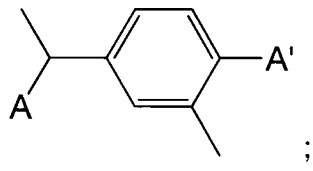
(화학식 B-09)



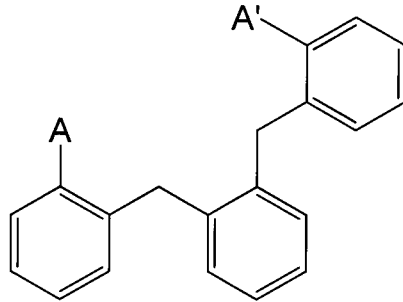
(화학식 B-10)



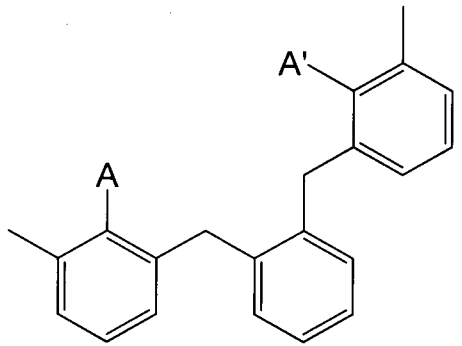
(화학식 B-11)



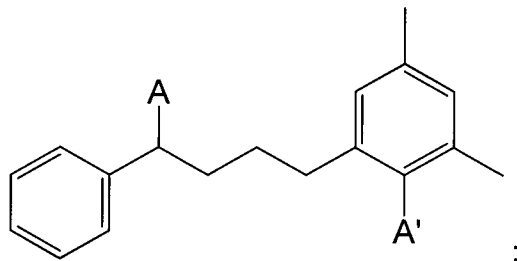
(화학식 B-12)



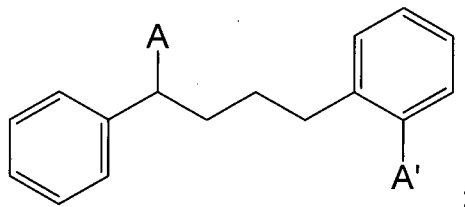
(화학식 B-13)



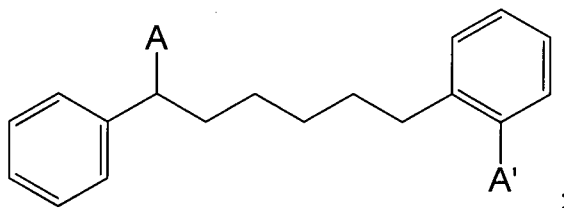
(화학식 B-14)



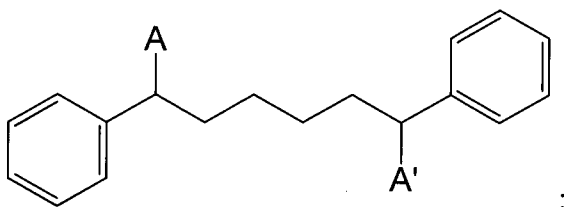
(화학식 B-15)

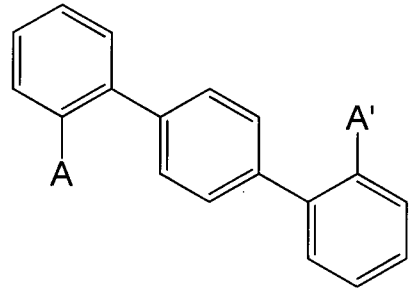


(화학식 B-16)

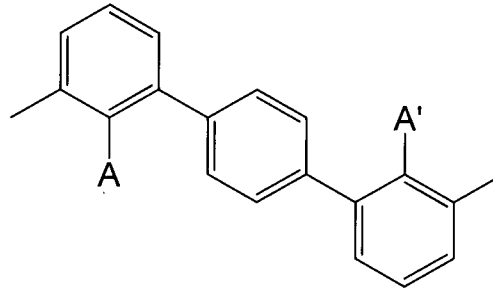


(화학식 B-17)

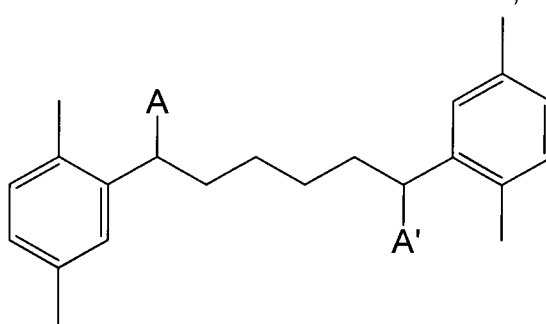




(화학식 B-18)



(화학식 B-19)



(화학식 B-20)

5        본 발명에 따른 리간드 화합물은 상기 예들 이외에도 전술한 조건을 만족하는 범위에서 다양한 조합으로 구현될 수 있다.

         그리고, 상기 리간드 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예 부분에서 설명한다.

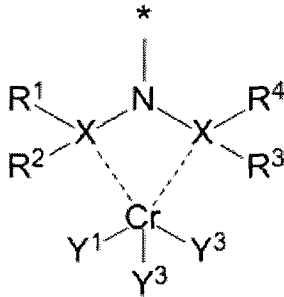
10    **II. 유기크롬 화합물**

         한편, 본 발명의 다른 구현 예에 따르면,  
          분자 내에 하기 화학식 3으로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및  
          상기 화학식 3으로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

15        상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로 이루어지고;

상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는, 유기크롬 화합물이 제공된다:

5 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

N은 질소이고,

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

10 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,

Cr은 크롬이고,

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

15 상기 유기크롬 화합물은 상술한 리간드 화합물의 크롬 착화합물(complex compound)로서, 임의의 크롬 소스에 포함된 크롬 원자가 상기 화학식 1로 표시되는 그룹의 X 부분에 배위 결합을 이룬 형태를 갖는다. 이러한 유기크롬 화합물은 올레핀의 올리고머화 반응용 촉매 시스템에 적용되어 우수한 촉매 활성과 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있다.

20 상기 화학식 3에서, X와 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>에 대한 설명은 상기 화학식 1에서의 설명으로 같음한다.

그리고, 상기 화학식 3에서 Cr은 크롬이고, 상기 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

25 상기 화학식 3의 유기크롬 화합물은 상기 리간드 화합물의 크롬 착화합물을 형성하는 통상의 방법으로 얻어질 수 있다.

**III. 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템**

본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면,

i) 크롬 소스, 상술한 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

5 ii) 상술한 유기크롬 화합물 및 조촉매

를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템이 제공된다:

즉, 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.

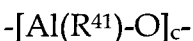
10 상기 촉매 시스템에 있어서, 상기 크롬 소스는 크롬의 산화 상태가 0 내지 6인 유기 또는 무기 크롬 화합물로서, 예를 들어 크롬 금속이거나, 또는 임의의 유기 또는 무기 라디칼이 크롬에 결합된 화합물일 수 있다. 여기서, 상기 유기 라디칼은 라디칼당 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 에스테르, 케톤, 아미도, 카르복실레이트 라디칼 등일 수 있고, 상기 무기 라디칼은 할라이드, 황산염, 산화물 등일 수 있다.

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

바람직하게는, 상기 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적으로 전이금속 화합물의 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 이용될 수 있는 25 것이라면 특별히 한정되지 않고 적용될 수 있다.

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

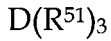
[화학식 4]



30 상기 화학식 4에서, R<sup>41</sup>은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로

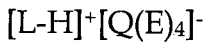
할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이고,

[화학식 5]



5        상기 화학식 5에서, D는 알루미늄 또는 보론이고, R<sup>51</sup>은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

10        L은 중성 루이스 염기이고, [L-H]<sup>+</sup>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.

15        일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산일 수 있다.

          그리고, 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은  
 20        트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄,  
 트리부틸알루미늄,        디메틸클로로알루미늄,        디메틸이소부틸알루미늄,  
 디메틸에틸알루미늄,        디에틸클로로알루미늄,        트리아이소프로필알루미늄,  
 트리-s-부틸알루미늄,        트리씨클로펜틸알루미늄,        트리펜틸알루미늄,  
 트리아이소펜틸알루미늄,        트리헥실알루미늄,        에틸디메틸알루미늄,  
 메틸디에틸알루미늄,        트리페닐알루미늄,        트리-p-톨릴알루미늄,  
 25        디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론,  
 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

          또한, 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은  
 트리에틸암모늄테트라페닐보론,        트리부틸암모늄테트라페닐보론,  
 트리메틸암모늄테트라페닐보론,        트리프로필암모늄테트라페닐보론,  
 30        트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론,        트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,



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 화합물일 수 있다.

한편, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들의 함량비는 촉매 활성과 선형 알파-올레핀에 대한 선택도 등을 고려하여 결정될 수 있다. 일 구현 예에 따르면, 상기 3 성분계 촉매 시스템인 경우, 상기 리간드 화합물의 디포스피노 아미널 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 디포스피노 아미널 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.

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.

또한, 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 촉매 시스템은 담체를 더욱 포함할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1의 리간드 화합물은 담체에 담지된 형태로 에틸렌 올리고머화에 적용될 수 있다. 상기 담체는 통상의 담지 촉매에 적용되는 금속, 금속 염 또는 금속 산화물 등일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등일 수 있으며,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  등과 같은 금속의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.

#### IV. 상기 촉매 시스템을 이용한 올레핀의 올리고머화 방법

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

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 기상 반응으로 수행될 수 있다.

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, 메틸사이클로펜탄, n-헥산, 1-헥센, 1-옥텐 등일 수 있다.

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.

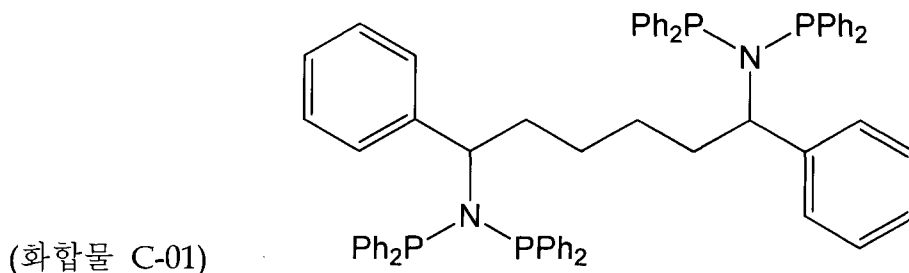
#### 【발명의 효과】

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】

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

하기 실시예 및 비교예에서, 모든 반응은 Schlenk technique 또는 glovebox를 이용하여 아르곤 하에서 진행되었다. 합성된 리간드는 Varian 500 MHz spectrometer를 이용하여  $^1\text{H}$  (500 MHz)와  $^{31}\text{P}$  (202 MHz) NMR spectra를 찍어 분석하였다. Shift는 residual solvent peak를 reference로 하여 TMS로부터 downfield에서 ppm으로 나타내었다. Phosphorous probe는 aqueous  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 로 calibration하였다.

실시예 1: 화합물 C-01의 합성

건조 및 Ar 치환된 250 ml schlenk flask에 1,4-dibenzoylbutane 5 mmol을  
 5 주입하였다. 2M NH<sub>3</sub> 에탄올 용액 25 mL (50 mmol)을 취하여 상온에서 상기  
 flask로 교반하며 적가하였다. Inert 분위기 하에서 titanium(IV) isopropoxide 5.9  
 mL (20 mmol)를 syringe로 취하여 water bath 하에서 교반하며 상기 flask로  
 dropwise 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물은 water bath 하에서 overnight  
 교반하였다.

10 건조 및 Ar 치환된 다른 flask에 sodium borohydride 0.6 g (15 mmol)을  
 넣고, 여기에 앞서 준비된 반응 혼합물을 ice bath 하에서 cannula를 통해  
 dropwise 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물을 상온으로 천천히 올린 후 4 시간  
 이상 교반하였다. Ice bath 하에서 반응 혼합물에 ammonium hydroxide 수용액  
 15 (50 mmol)을 천천히 적가하여 quenching 하였다. 그리고, 이를 CHCl<sub>3</sub>로  
 extraction하였고, 유기층의 잔류 수분을 MgSO<sub>4</sub>로 제거한 후, 진공 감압 조건에서  
 solvent를 제거하여 oily한 상태의 반응 혼합물을 얻었다.

실리카를 고정상으로 컬럼크로마토그래피를 통해 용리액 (MC: MeOH:  
 NH<sub>4</sub>OH = 100: 10: 1)으로 분리하여 0.27 g의 1,6-diphenylhexane-1,6-diamine (수율  
 20%)을 얻었다.

20 Ar 하에서 1,6-diphenylhexane-1,6-diamine (5 mmol)과 triethylamine (3-10  
 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에  
 담긴 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히  
 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히  
 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다.  
 25 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 C-01)를 얻었다.

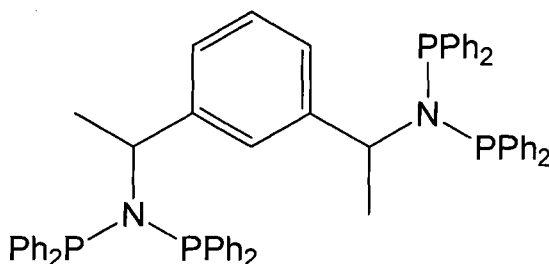
<sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 63.8-58.7 (br d)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.23-6.51 (50H, m), 3.61 (2H, m), 1.65 (2H, m), 0.70 (6H, m)

실시예 2: 화합물 C-02의 합성

5

(화합물 C-02)



10 건조 및 Ar 치환된 250 ml schlenk flask에 1,1'-(1,3-phenylene)diethanone 3.3 g (20 mmol)을 주입하였다. 2M  $\text{NH}_3$  에탄올 용액 100 mL (200 mmol)을 취하여 상온에서 상기 flask로 교반하며 적가하였다. Inert 분위기 하에서 titanium(IV) isopropoxide 23.7 mL (80 mmol)를 syringe로 취하여 water bath 하에서 교반하며

15 상기 flask로 dropwise 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물은 water bath 하에서 overnight 교반하였다.  
건조 및 Ar 치환된 다른 flask에 sodium borohydride 2.3 g (60 mmol)을 넣고, 여기에 앞서 준비된 반응 혼합물을 ice bath 하에서 cannula를 통해 dropwise 적가하였다. 주입이 끝난 혼합물을 상온으로 천천히 올린 후 4 시간 이상 교반하였다. Ice bath 하에서 반응 혼합물에 ammonium hydroxide 수용액 (100 mmol)을 천천히 적가하여 quenching 하였다. 그리고, 이를  $\text{CHCl}_3$ 로 extraction하였고, 유기층의 잔류 수분을  $\text{MgSO}_4$ 로 제거한 후, 진공 감압 조건에서 solvent를 제거하여 oily한 상태의 2g (12 mmol)의 1,1'-(1,3-phenylene)diethanamine을 얻었다.

20  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.31-7.19 (4H, m), 4.10 (2H, m), 1.58 (4H, br s), 1.37 (6H, d).

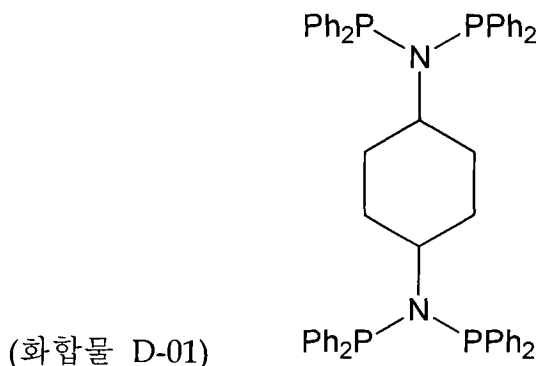
25 Ar 하에서 1,1'-(1,3-phenylene)diethanamine (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담근 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다.

여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 C-02)를 얻었다.

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 54.0 (br s), 46.1 (br s)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.7-6.9 (44H, m), 4.6-4.4 (2H, m), 1.5-1.3 (6H, m)

5 비교예 1: 화합물 D-01의 합성

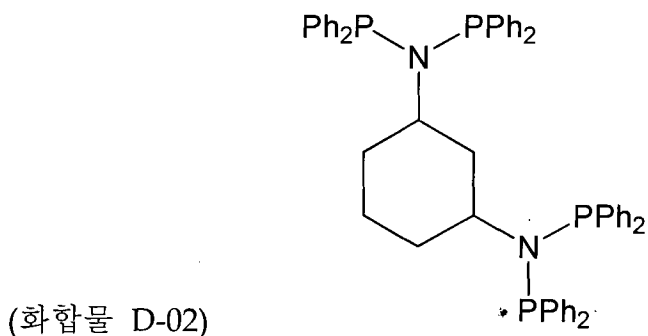


Ar 하에서 cyclohexane-1,4-diamine (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담근 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 D-01)를 얻었다.

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 49.63 (br s), 54.77 (br s)

10  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.15 (4H, m), 2.19 (4H, m), 3.36 (2H, m), 6.5-8.0  
15 (40H, m)

비교예 2: 화합물 D-02의 합성

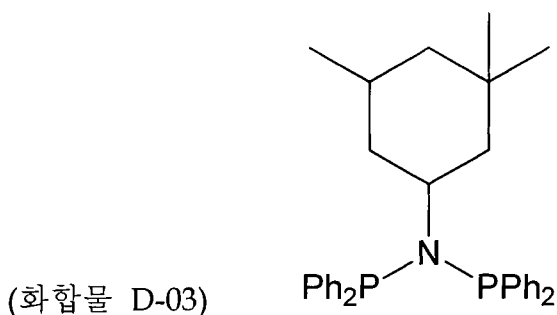


Ar 하에서 cyclohexane-1,3-diamine (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to

amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 D-02)를 얻었다.

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 49.99 (br m)

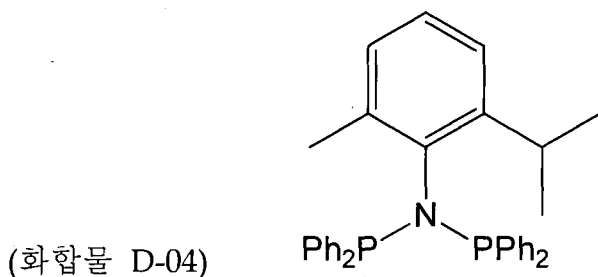
### 비교예 3: 화합물 D-03의 합성



Ar 하에서 3,3,5-trimethylcyclohexanamine (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorodiphenylphosphine (10 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 D-03)를 얻었다.

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 45.5 (br s), 55.5 (br s)

### 비교예 4: 화합물 D-04의 합성



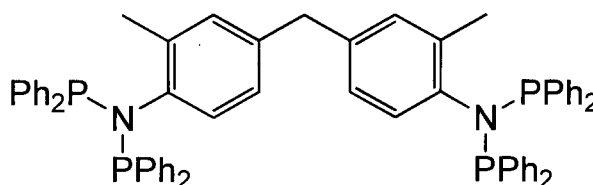
Ar 하에서 2-isopropyl-6-methylaniline (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴

상태에서, chlorodiphenylphosphine (10 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 D-04)를 얻었다.

5  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 57.0 (br s)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.8 (6H), 1.6 (3H), 3.13 (1H), 7.0-7.3 (3H), 7.4-8.0 (20H)

#### 비교예 5: 화합물 D-05의 합성



10 (화합물 D-05)

Ar 하에서 4,4'-methylenebis(2-methylaniline) (5 mmol)과 triethylamine (3-10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담근 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol, 2 equiv. to amine)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공을 잡아 용매를 날린 후, THF를 넣어 충분히  
15 교반하였고, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 product (화합물 D-05)를 얻었다.

$^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 61.7 (s)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.6 (6H), 3.7 (2H), 6.54 (2H), 6.75 (2H), 7.0-7.8 (42H)

20

#### 실험예 1

(단계 I)

아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg, 0.05 mmol)와 실시예 1에 따른 리간드 화합물 C-01 (0.025 mmol)을 플라스크에 넣은  
25 후, 여기에 100 mL의 메틸사이클로헥산을 첨가하고 교반하여 0.5 mM (Cr 기준)의 용액을 준비하였다.

(단계 II)

600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하여 120 °C로 2 시간 동안 진공을 잡은 후, 내부를 아르곤으로 치환하고 온도를 60 °C로 내렸다. 그 후, 175 mL의 메틸사이클로헥산 및 2ml의 MMAO (isoheptane solution, Al/Cr=1200)를 주입하고, 상기 0.5 mM 용액 5 mL (2.5 마이크로 몰 Cr)를 주입하였다. 1 분 동안 500 rpm으로 교반 후, 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 벨브를 열어 반응기 안을 에틸렌으로 채운 다음, 60 °C로 제열되도록 조절하여 500 rpm으로 15 분 동안 교반하였다. 에틸렌 라인 벨브를 잠그고, 반응기를 드라이 아이스/아세톤 bath를 이용하여 0°C로 식힌 후, 미반응 에틸렌을 천천히 vent하고 0.5 mL의 노네인(GC internal standard)을 넣어주었다. 10 초 동안 교반한 다음, 반응기의 액체 부분을 2 mL 취하여 물로 quench하고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 분석을 수행하였다.

### (단계 III)

남은 반응액에 400 mL의 ethanol/HCl 용액 (10 vol% of aqueous 12M HCl solution)을 넣어 교반하고 필터링하여 폴리머를 얻었다. 수득한 폴리머를 65°C vacuum oven 에서 밤새 건조한 후, 그 무게를 측정하였다.

## 실험예 2

상기 화합물 C-01 대신 실시예 2에 따른 화합물 C-02 (0.025 mmol)를 리간드 화합물로 사용한 것을 제외하고, 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

## 비교 실험예 1

### (단계 I)

아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg, 0.05 mmol)와 비교예 1에 따른 리간드 화합물 D-01 (0.025 mmol)을 플라스크에 넣은 후, 여기에 10 mL의 사이클로헥산을 첨가하고 교반하여 5 mM (Cr 기준)의 용액을 준비하였다.

### (단계 II)

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 5 mM 용액 0.5 mL (2.5 마이크로 몰 Cr)를 주입하였다. 2 분 동안 500 rpm으로 교반 후, 45 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 벨브를 열어 반응기 안을 에틸렌으로 채운 다음, 45 °C로 제열되도록 조절하여 500 rpm으로 15 분 동안 교반하였다. 에틸렌 라인 벨브를 잠그고, 반응기를 드라이 아이스/아세톤 bath를 이용하여 0°C로 식힌 후, 미반응 에틸렌을 천천히 vent하고 0.5 mL의 노네인(GC internal standard)을 넣어주었다. 10 초 동안 교반한 다음, 반응기의 액체 부분을 2 mL 취하여 물로 quench하고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 분석을 수행하였다.

### (단계 III)

10 남은 반응액에 400 mL의 ethanol/HCl 용액 (10 vol% of aqueous 12M HCl solution)을 넣어 교반하고 필터링하여 폴리머를 얻었다. 수득한 폴리머를 65°C vacuum oven 에서 밤새 건조한 후, 그 무게를 측정하였다.

### 비교 실험예 2

15 상기 화합물 D-01 대신 비교예 2에 따른 화합물 D-02 (0.025 mmol)를 리간드 화합물로 사용한 것을 제외하고, 비교 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

### 비교 실험예 3

20 상기 화합물 D-01 대신 비교예 2에 따른 화합물 D-03 (0.05 mmol)을 리간드 화합물로 사용한 것을 제외하고, 비교 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

### 비교 실험예 4

25 상기 화합물 D-01 대신 비교예 2에 따른 화합물 D-04 (0.05 mmol)를 리간드 화합물로 사용한 것을 제외하고, 비교 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

### 비교 실험예 5

상기 화합물 C-01 대신 비교예 5에 따른 화합물 D-05 (0.025 mmol)를 리간드 화합물로 사용한 것을 제외하고, 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

【표 1】

	리간드 화합물	촉매 활성 (kg/mol Cr/hr)	알파-올레핀 (wt%)				C <sub>6</sub> isomers (wt%)	Poly alpha- olefine (wt%)
			1-C <sub>6</sub> 및 1-C <sub>8</sub>			1-C <sub>10</sub> to 1-C <sub>40</sub>		
			1-C <sub>6</sub>	1-C <sub>8</sub>	(합)			
실험예 1	실시예 1 (C-01)	131,000	34.3	53.8	88.1	6.5	4.0	0.5
실험예 2	실시예 2 (C-02)	34,300	21.2	64.2	85.4	6.0	5.2	1.6
비교 실험예 1	비교예 1 (D-01)	33,900	18.2	66.0	84.2	7.0	6.2	0.3
비교 실험예 2	비교예 2 (D-02)	30,300	19.2	66.0	85.2	7.0	5.2	0.6
비교 실험예 3	비교예 3 (D-03)	10,100	12.0	68.9	80.9	9.3	6.6	0.1
비교 실험예 4	비교예 4 (D-04)	21,000	27.1	56.3	83.4	10.1	3.9	0.5
비교 실험예 5	비교예 5 (D-05)	61,600	16.7	60.9	77.6	8.8	9.5	1.6

상기 표 1을 참고하면, 실시예들의 경우 비교예들에 비하여 촉매 활성이 높게 나타났을 뿐 아니라, 1-헥센과 1-옥텐에 대한 선택도의 합이 높게 나타나는

5 것으로 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

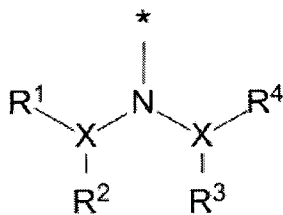
분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및

상기 화학식 1로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소  
5 결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1  
내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로  
이루어지고;

상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환  
10 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로  
이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는,  
리간드 화합물:

[화학식 1]



15 상기 화학식 1에서,  
N은 질소이고,

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

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로  
하이드로카빌기이다.

20

【청구항 2】

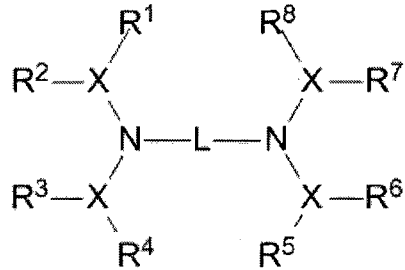
제 1 항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지  
10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는  
25 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의  
아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기인, 리간드  
화합물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,  
하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물:

5 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,  
L은 상기 링커이고,  
X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As) 또는 안티몬(Sb)이고,

10 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이다.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

15 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 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 알콕시기인, 리간드 화합물.

20

【청구항 5】

분자 내에 하기 화학식 3으로 표시되는 둘 이상의 그룹, 및

상기 화학식 3으로 표시되는 각각의 그룹 사이를 4 내지 7 개의 탄소-탄소 결합으로 연결하는 링커를 포함하고;

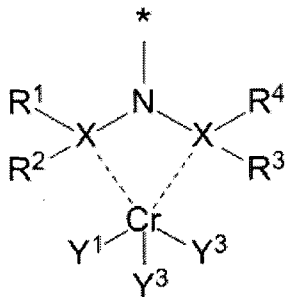
25 상기 링커는 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹이 결합된 그룹으로

이루어지고;

상기 링커의 적어도 어느 한 말단에는 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환 또는 비치환되어 있되; 상기 링커가 탄소수 5 내지 20의 지방족 그룹으로 이루어지면, 적어도 어느 한 말단에 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환되어 있는,

5 유기크롬 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

N은 질소이고,

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

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기이고,

Cr은 크롬이고,

15 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> 및 Y<sup>3</sup>는 각각 독립적으로 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌기이다.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

20 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 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 알콕시기인, 유기크롬 화합물.

25 【청구항 7】

i) 크롬 소스, 청구항 1에 따른 리간드 화합물 및 조촉매; 또는

ii) 청구항 5에 따른 유기크롬 화합물 및 조촉매를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

**【청구항 8】**

5 제 7 항에 있어서,  
 상기 크롬 소스는 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 화합물인, 올레핀  
 10 올리고머화용 촉매 시스템.

**【청구항 9】**

15 제 7 항에 있어서,  
 상기 조촉매는 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  
 20 aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminumoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

**【청구항 10】**

25 제 7 항에 따른 촉매 시스템의 존재 하에 올레핀의 올리고머화 반응에 의해 알파-올레핀을 형성하는 단계  
 를 포함하는 올레핀의 올리고머화 방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/006199**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08F 4/22(2006.01)i, C07F 9/02(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i***

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 4/22; C08F 2/10; C08F 4/69; C07F 9/50; C07F 9/90; C07F 9/70; C08F 4/78; B01J 31/16; B01J 31/02; C08F 4/44; C08F 10/00; C07C 211/54; C07F 9/02

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: ligand, organochromium compound, catalyst system, oligomerization, alpha-olefin, 1-hexene, 1-octene, linker

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2006-0002742 A (SASOL TECHNOLOGY (PTY.) LIMITED) 09 January 2006 See abstract; page 4, line 52 - page 5, line 26; and claims 48-83.	1-10
A	KR 10-2014-0063346 A (LG CHEM, LTD.) 27 May 2014 See abstract; paragraphs [0066]-[0087]; and claims 1-22.	1-10
A	KR 10-2008-0074339 A (SK ENERGY CO., LTD.) 13 August 2008 See abstract; and claims 1-8.	1-10
A	US 2011-0282016 A1 (CARTER, Charles Ashton Garret et al.) 17 November 2011 See abstract; and claims 1-15.	1-10
A	KR 10-2004-0089446 A (W.R. GRACE & CO. -CONN.) 21 October 2004 See abstract; and claims 30-69.	1-10
PX	KR 10-2015-0058049 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2015 See abstract; and claims 1-11.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

02 OCTOBER 2015 (02.10.2015)

Date of mailing of the international search report

02 OCTOBER 2015 (02.10.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0002742 A	09/01/2006	AU 2003-297544 A1	14/07/2004
		AU 2003-297545 A1	14/07/2004
		AU 2003-297546 A1	14/07/2004
		AU 2003-297547 A1	14/07/2004
		CA 2509700 A1	08/07/2004
		CA 2510190 A1	08/07/2004
		CA 2510190 C	11/10/2011
		CA 2510194 A1	08/07/2004
		CA 2510194 C	31/01/2012
		CA 2510801 A1	08/07/2004
		CA 2510801 C	01/11/2011
		CN 100540514 C	16/09/2009
		CN 100548946 C	14/10/2009
		CN 100548947 C	14/10/2009
		CN 101738678 A	22/02/2006
		CN 101741849 A	01/03/2006
		CN 101741850 A	01/03/2006
		CN 101741851 A	01/03/2006
		EP 1578531 A1	28/09/2005
		EP 1578531 B1	11/08/2010
		EP 1578531 B9	02/02/2011
		EP 1581341 A1	05/10/2005
		EP 1581341 B1	10/02/2010
		EP 1581342 A1	05/10/2005
		EP 1581342 B1	15/12/2010
		EP 1581343 A1	05/10/2005
		JP 2006-511625 A	06/04/2006
		JP 2006-511694 A	06/04/2006
		JP 2006-516265 A	29/06/2006
		JP 2006-517528 A	27/07/2006
		KR 10-2005-0100600 A	19/10/2005
		KR 10-2006-0002741 A	09/01/2006
		US 2006-0128910 A1	15/06/2006
		US 2006-0173226 A1	03/08/2006
		US 2006-0211903 A1	21/09/2006
		US 2006-0229480 A1	12/10/2006
		US 7297832 B2	20/11/2007
		US 7323524 B2	29/01/2008
		US 7511183 B2	31/03/2009
		US 7525009 B2	28/04/2009
WO 2004-056477 A1	08/07/2004		
WO 2004-056478 A1	08/07/2004		
WO 2004-056479 A1	08/07/2004		
WO 2004-056480 A1	08/07/2004		
KR 10-2014-0063346 A	27/05/2014	WO 2014-077472 A1	22/05/2014
KR 10-2008-0074339 A	13/08/2008	KR 10-1095796 B1	21/12/2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/006199**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0282016 A1	17/11/2011	CA 2703435 A1 WO 2011-140629 A1	12/11/2011 17/11/2011
KR 10-2004-0089446 A	21/10/2004	EP 1401890 A1 EP 1401890 B1 WO 02-088199 A1	31/03/2004 15/12/2010 07/11/2002
KR 10-2015-0058049 A	28/05/2015	WO 2015-072811 A1	21/05/2015

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>C08F 4/22(2006.01)i, C07F 9/02(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 4/22; C08F 2/10; C08F 4/69; C07F 9/50; C07F 9/90; C07F 9/70; C08F 4/78; B01J 31/16; B01J 31/02; C08F 4/44; C08F 10/00; C07C 211/54; C07F 9/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리간드, 유기크롬 화합물, 촉매 시스템, 올리고머화, 알파-올레핀, 1-헥센, 1-옥텐, 링커		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2006-0002742 A (사술 테크날러지 (프로프라이어터리) 리미티드) 2006.01.09 요약; 페이지 4, 라인 52 - 페이지 5, 라인 26; 및 청구항 48-83 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0063346 A (주식회사 엘지화학) 2014.05.27 요약; 단락 [0066]-[0087]; 및 청구항 1-22 참조.	1-10
A	KR 10-2008-0074339 A (에스케이에너지 주식회사) 2008.08.13 요약; 및 청구항 1-8 참조.	1-10
A	US 2011-0282016 A1 (CARTER, CHARLES ASHTON GARRET 등) 2011.11.17 요약; 및 청구항 1-15 참조.	1-10
A	KR 10-2004-0089446 A (더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘) 2004.10.21 요약; 및 청구항 30-69 참조.	1-10
PX	KR 10-2015-0058049 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.28 요약; 및 청구항 1-11 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 10월 02일 (02.10.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 10월 02일 (02.10.2015)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0002742 A	2006/01/09	AU 2003-297544 A1 AU 2003-297545 A1 AU 2003-297546 A1 AU 2003-297547 A1 CA 2509700 A1 CA 2510190 A1 CA 2510190 C CA 2510194 A1 CA 2510194 C CA 2510801 A1 CA 2510801 C CN 100540514 C CN 100548946 C CN 100548947 C CN 101738678 A CN 101741849 A CN 101741850 A CN 101741851 A EP 1578531 A1 EP 1578531 B1 EP 1578531 B9 EP 1581341 A1 EP 1581341 B1 EP 1581342 A1 EP 1581342 B1 EP 1581343 A1 JP 2006-511625 A JP 2006-511694 A JP 2006-516265 A JP 2006-517528 A KR 10-2005-0100600 A KR 10-2006-0002741 A US 2006-0128910 A1 US 2006-0173226 A1 US 2006-0211903 A1 US 2006-0229480 A1 US 7297832 B2 US 7323524 B2 US 7511183 B2 US 7525009 B2 WO 2004-056477 A1 WO 2004-056478 A1 WO 2004-056479 A1 WO 2004-056480 A1	2004/07/14 2004/07/14 2004/07/14 2004/07/14 2004/07/08 2004/07/08 2011/10/11 2004/07/08 2012/01/31 2004/07/08 2011/11/01 2009/09/16 2009/10/14 2009/10/14 2006/02/22 2006/03/01 2006/03/01 2006/03/01 2005/09/28 2010/08/11 2011/02/02 2005/10/05 2010/02/10 2005/10/05 2010/12/15 2005/10/05 2006/04/06 2006/04/06 2006/06/29 2006/07/27 2005/10/19 2006/01/09 2006/06/15 2006/08/03 2006/09/21 2006/10/12 2007/11/20 2008/01/29 2009/03/31 2009/04/28 2004/07/08 2004/07/08 2004/07/08 2004/07/08
KR 10-2014-0063346 A	2014/05/27	WO 2014-077472 A1	2014/05/22
KR 10-2008-0074339 A	2008/08/13	KR 10-1095796 B1	2011/12/21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0282016 A1	2011/11/17	CA 2703435 A1 WO 2011-140629 A1	2011/11/12 2011/11/17
KR 10-2004-0089446 A	2004/10/21	EP 1401890 A1 EP 1401890 B1 WO 02-088199 A1	2004/03/31 2010/12/15 2002/11/07
KR 10-2015-0058049 A	2015/05/28	WO 2015-072811 A1	2015/05/21