

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2018년 3월 29일 (29.03.2018)

WIPO | PCT

WO 2018/056644 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 2/08 (2006.01) B01J 31/14 (2006.01)

C07C 11/107 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01) B01J 31/26 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01) B01J 23/26 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010105

(22) 국제출원일: 2017년 9월 14일 (14.09.2017) 공개:

(25) 출원언어: 한국어 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0120689 2016년 9월 21일 (21.09.2016) KR

10-2016-0120691 2016년 9월 21일 (21.09.2016) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울시 송파구 올림픽로 300 (신천동), Seoul (KR).

(72) 발명자: 김희영 (KIM, Hee Young); 34121 대전시 유성구 대덕대로590번길 12-13 가온레지던스 317호, Daejeon (KR). 신민재 (SHIN, Min Jae); 34121 대전시 유성구 대덕대로590번길 12-13, 가온하이츠빌 609호, Daejeon (KR). 김태진 (KIM, Tae Jin); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 대림두레아파트 109-803, Daejeon (KR). 윤승웅 (YOON, Seung Woong); 34119 대전시 유성구 가정로 63, 럭키하나아파트 109-507, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 박상훈 (PARK, Sang Hoon); 06170 서울시 강남구 봉은사로 610, 308 (삼성동, 수도빌딩), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR OLEFIN OLIGOMERIZATION AND METHOD FOR PREPARING OLEFIN OLIGOMER USING SAME

(54) 발명의 명칭: 올레핀 올리고머화용 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법

(57) Abstract: Disclosed are a novel catalyst system and a method for preparing an olefin oligomer using the same, wherein the novel catalyst system can selectively oligomerize olefins including ethylene and can tripletize and quaternize olefins unlike olefin oligomerization catalyst systems that have been reported so far. The present invention provides: a catalyst system for olefin oligomerization, the catalyst system comprising a ligand compound represented by chemical formula 1, a chromium compound, and a metal alkyl compound; and a method for preparing an olefin oligomer using the catalyst system.

(57) 요약서: 에틸렌을 포함한 올레핀을 선택적으로 올리고머화할 수 있는 촉매계로서, 현재까지 보고된 올레핀 올리고머화 촉매계와 달리 올레핀을 3량화 및 4량화할 수 있는 신규 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법이 개시된다. 본 발명은 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물; 크롬 화합물; 및 금속 알킬 화합물; 을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법을 제공한다.



WO 2018/056644 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 올레핀 올리고머화용 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 올레핀 올리고머화용 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 올레핀의 삼량화 및 사량화가 가능한 신규 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin)은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가소제 등에 쓰이는 중요한 물질로 상업적으로 널리 사용되며, 특히 1-헥센 및 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 등의 제조 시 폴리에틸렌의 밀도를 조절하기 위한 공단량체로 많이 사용된다.
- [3] 구체적으로, 이전에 알려진 LLDPE의 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. 따라서, 공단량체의 함량이 높은 LLDPE를 제조함에 있어서는 공단량체의 가격이 제조 비용의 큰 부분을 차지하게 된다. 이에, 이러한 공단량체의 제조 단가를 줄이기 위한 여러 가지 시도가 이루어져 왔다. 또한, 알파-올레핀은 종류에 따라 응용 분야나 시장 규모가 다르기 때문에 특정 알파-올레핀을 선택적으로 생산
- [4] 할 수 있는 기술은 상업적으로 크게 중요하며, 최근 선택적인 에틸렌 올리고머화(ethylene oligomerization)를 통해 1-헥센, 1-옥텐 등을 높은 선택도로 제조하는 크롬 촉매 기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.
- [5] 예컨대, 에틸렌 등의 올레핀을 중합하여 1-헥센 등을 제조하기 위한 촉매 시스템으로서, 크롬 3가 화합물, 피롤(pyrrole) 화합물, 비가수분해된 알루미늄 알킬(non-hydrolyzed aluminum alkyl) 및 불포화 탄화수소(unsaturated hydrocarbon)를 사용하는 고효율, 고선택성 에틸렌 3량화 촉매 시스템을 필립스社에서 1994년 공개하였고(미국특허 제5,376,612호 참조), 이후, 위 촉매 시스템을 근간으로 2003년부터 1-헥센을 상업 생산하고 있다. 다양한 크롬 3가 화합물 중 트리스(2-에틸헥사노에이트) 크롬(III)(Cr(EH)<sub>3</sub>, EH = O<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>)을 사용한 촉매 시스템이 특히 우수한 촉매 활성을 보였으며, Cr(EH)<sub>3</sub>를 사용하는 촉매 시스템을 집중 연구하여 상업화하였다.
- [6] 이러한 Cr(EH)<sub>3</sub>를 사용한 촉매 시스템은 예를 들면, Cr(EH)<sub>3</sub>와 2,5-디메틸피롤이 혼합되어 있는 불포화 탄화수소 용매(톨루엔 등)에 트리에틸알루미늄과 에틸알루미늄 디클로라이드의 혼합 용액을 투입함으로써, 불포화 탄화수소 용매에서 제조될 수 있다. 통상적으로, 올레핀의 3량화 반응은

시클로헥산 등의 포화 탄화수소 용매에서 수행되기 때문에, 제조된 촉매 시스템의 불포화 탄화수소 용매를 진공 감압하여 제거한 후 시클로헥산 등의 포화 탄화수소 용매에 다시 녹인 후 사용하거나, 제조된 불포화 탄화수소 용액상 촉매 시스템을 3량화 반응에 사용하고, 반응 종료 후, 촉매 제조에 사용된 불포화 탄화수소 용매를 분리 제거하여야 한다. 또한,  $\text{Cr}(\text{EH})_3$ 를 사용하여 촉매 제조 시 촉매 활성화 종이 형성되면서 검은색 침전물이 부산물로 형성되므로 이를 여과로 제거하는 공정이 요구된다(미국특허 제5,563,312호 참조). 이러한 톨루엔 등의 불포화 탄화수소 용매 제거 공정, 여과 공정 등은 상업화 시 부담으로 작용할 수 있다. 불포화 탄화수소 용매 제거 공정을 생략하기 위하여, 위 촉매 시스템을 3량화 반응이 수행되는 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 용매 중에서 제조할 경우, 제조되는 촉매의 열적 안정성이 낮아지며, 이에 따라, 3량화 반응 중 촉매가 불활성화되거나 촉매 선택성이 낮아져 올레핀 3량체 외의 부반응물이 다량 형성되므로(미국특허 제5,563,312호 참조), 위 필립스社 촉매 시스템 등에서는 불포화 탄화수소(unsaturated hydrocarbon)가 필수 성분으로 포함된다.

[7] 이에, 국제공개특허 제WO2015/133805호에서는 촉매 제조 시 부산물이 생성되지 않아 여과 공정 등이 필요 없고, 포화 탄화수소 용매에서 촉매 시스템의 제조가 가능한 촉매 시스템의 원료 화합물 및 올레핀 중합(3량화) 시 촉매 활성이 우수한 촉매 시스템을 개시한 바 있다.

[8] 그러나, 선행특허들 모두 올레핀 올리고머화를 진행하는 공정에서 선택적으로 3량화만을 진행시킨다는 문제가 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

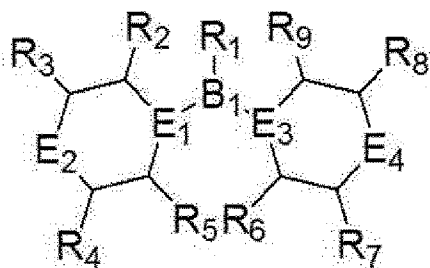
[9] 본 발명은 에틸렌을 포함한 올레핀을 선택적으로 올리고머화할 수 있는 촉매계로서, 현재까지 보고된 올레핀 올리고머화 촉매계와 달리 올레핀을 3량화 및 4량화할 수 있는 신규 촉매계 및 이를 이용한 올레핀 올리고머 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

[10] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물; 크롬 화합물; 및 금속 알킬 화합물;을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계를 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



- [13] (화학식 1에서, E1 및 E3은 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 규소(Si) 또는 인(P)이고, E2 및 E4는 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P) 또는 황(S)이 되, E1 및 E2가 모두 탄소(C)인 경우와 E3 및 E4가 모두 탄소(C)인 경우는 제외되고, B1은 알루미늄(Al), 붕소(B), 질소(N) 또는 인(P) 원소이고, R1 내지 R9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(Alky)기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴(alkylsilyl)기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬(haloalkyl)기, 탄소수 6 내지 40의 아릴(Aryl)기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬(Arylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴(Arylsilyl)기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴(Alkylaryl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아미노(Amino)기이다.)
- [14] 또한 상기 화학식 1에서 E1은 질소(N) 및 E2는 산소(O)이거나, E3은 질소(N) 및 E4는 산소(O)인 것을 특징으로 하는 촉매계를 제공한다.
- [15] 또한 상기 크롬 화합물은 크롬(III) 또는 크롬(II) 함유 화합물인 것을 특징으로 하는 촉매계를 제공한다.
- [16] 또한 상기 금속 알킬 화합물은 알킬알루미늄 화합물, 알킬붕소 화합물, 알킬마그네슘 화합물, 알킬아연 화합물 및 알킬리튬 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 촉매계를 제공한다.
- [17] 또한 상기 리간드 화합물, 크롬 화합물 및 금속 알킬 화합물의 몰비는 상기 크롬 화합물 기준으로 0.5:1:1 내지 10:1:10,000인 것을 특징으로 하는 촉매계를 제공한다.
- [18] 또한 상기 올레핀 올리고머화는 3량화 및 4량화를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매계를 제공한다.
- [19] 또한 상기 올레핀 올리고머화용 촉매계 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머 제조방법을 제공한다.
- [20] 또한 상기 올레핀 올리고머화 반응은 균질 액상 반응으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [21] 또한 상기 올레핀 올리고머화 반응은 상기 촉매계 화합물과 반응하지 않는 불활성 용매 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [22] 또한 상기 올레핀 올리고머화 반응은 0 내지 250°C의 온도 및 1 내지 200bar의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [23] 본 발명은 올레핀 올리고머화용 촉매계에 있어 리간드 화합물로 종래 채용되지 않았던 화합물을 적용함으로써 에틸렌을 포함한 올레핀을 선택적으로 3량화 및 4량화할 수 있는 신규 촉매계를 제공할 수 있으며, 이를 이용하여 우수한 활성 및 선택도로 1-헥센 및 1-옥텐을 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을

설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[25]

[26] 본 발명은 리간드 화합물; 크롬 화합물; 및 금속 알킬 화합물;을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계를 개시한다.

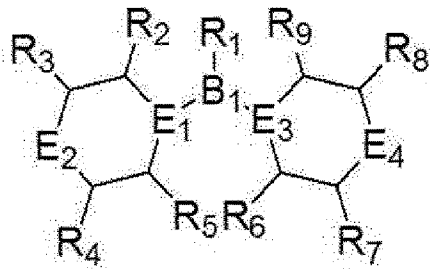
[27] 본 발명에 따른 올레핀 올리고머화용 촉매계는 이 촉매계의 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머화 방법에 사용된다. 이러한 본 발명에 따르면 에틸렌을 포함한 올레핀을 선택적으로 3량화 및 4량화할 수 있게 된다.

[28] 이하 본 발명의 구체적인 구현예에 따른 올레핀 올리고머화용 촉매계에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[29] 본 발명에서 상기 리간드 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[30] [화학식 1]

[31]



[32] 화학식 1에서, E1 및 E3은 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 규소(Si) 또는 인(P)일 수 있고, E2 및 E4는 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P) 또는 황(S)일 수 있되, E1 및 E2가 모두 탄소(C)인 경우와 E3 및 E4가 모두 탄소(C)인 경우는 제외되고, 바람직하게는 E1은 질소(N) 및 E2는 산소(O)이거나, E3은 질소(N) 및 E4는 산소(O)일 수 있다.

[33] 또한 B1은 알루미늄(Al), 붕소(B), 질소(N) 또는 인(P) 원소일 수 있고, 바람직하게는 알루미늄(Al)일 수 있다.

[34] R1 내지 R9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(Alkyl)기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴(alkylsilyl)기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬(haloalkyl)기, 탄소수 6 내지 40의 아릴(Aryl)기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬(Arylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴(Arylsilyl)기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴(Alkylaryl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아미노(Amino)기일 수 있다. 여기서, 상기 아릴기는 페닐, 비페닐, 트리페닐, 트리페닐렌, 나프탈레닐, 안트라세닐, 페날레닐, 페난트레닐, 플루오레닐, 피레닐, 크리세닐, 페릴레닐,

아줄레닐과 같은 방향족 탄화수소 작용기, 디벤조티오펜, 디벤조푸라닐, 디벤조셀레노펜, 푸라닐, 티오펜, 벤조푸라닐, 벤조티오펜, 벤조셀레노펜, 카르바조닐, 인돌로카르바졸릴, 피리딜인돌리닐, 피롤로디피리디닐, 피라졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 옥사디아졸리닐, 옥사트리아졸릴, 디옥사졸릴, 티아디아졸릴, 피리딜, 피리다지닐, 피리미딜, 피라지닐, 트리아지닐, 옥사지닐, 옥사티아지닐, 옥사디아지닐, 인돌리닐, 벤즈이미다졸릴, 인다졸릴, 인독사지닐, 벤족사졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤조티아졸릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 시놀리닐, 퀴나졸릴, 퀴녹살리닐, 나프티리딜, 프탈라지닐, 프테리디닐, 크산테닐, 아크리딜, 페나지닐, 페노티아지닐, 펜옥사지닐, 벤조푸로피리딜, 푸로디피리딜, 벤조티에노피리딜, 티에노디피리딜 벤조셀레노페노피리딜, 셀레노페노디피리딜과 같은 방향족 헤테로시클릭 작용기 동일 수 있다.

- [35] 상기 화학식 1의 R1 내지 R9는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(Alky)기, 시클로알킬(cycloalkyl)기 또는 아릴(Aryl)기인 것이 중심금속의 안정화 측면에서 보다 바람직하다.
- [36] 본 발명에서 사용하는 용어 '올레핀 올리고머화'란 올레핀이 소중합되는 것을 의미한다. 중합되는 올레핀의 개수에 따라 삼량화(trimerization), 사량화(tetramerization)라고 불리며, 이를 총칭하여 다량화(multimerization)라고 한다. 특히 본 발명에서는 에틸렌으로부터 1-헥센 및 1-옥텐을 선택적으로 제조하는 것을 의미한다.
- [37] 또한 상기 '촉매계'라 함은 상기 리간드 화합물, 크롬 화합물 및 금속 알킬 화합물이 단순히 혼합된 조성물 상태인지, 혹은 이들이 반응하여 별도의 촉매 활성종을 형성하는지 여부와 무관하여, 이들 또는 이들의 반응 산물을 촉매 활성종으로 포함하여, '올레핀 올리고머화'에 대해 촉매 활성을 나타내는 임의의 조성물, 화합물 또는 착물을 포괄하여 지칭할 수 있다.
- [38] 또한 상기 선택적인 올레핀 올리고머화 반응은 사용하는 촉매계와 밀접한 관련이 있다. 올레핀 올리고머화 반응 시 사용되는 촉매계는 주촉매 역할을 하는 크롬 화합물과, 조촉매인 금속 알킬 화합물을 포함하는데, 이때 리간드의 화학 구조에 따라 활성 촉매의 구조를 변화시킬 수 있고, 이에 따른 올레핀 선택도와 활성이 다르게 된다.
- [39] 본 발명자들은 상기 특정한 구조를 갖는 리간드 화합물과, 크롬 화합물 및 조촉매로 금속 알킬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계가 리간드 화합물을 적절히 조절함으로써 전이 금속 주위의 전자적, 입체적 환경을 용이하게 제어할 수 있기 때문에, 높은 촉매 활성 및 선택도로 올레핀의 올리고머화, 특히 3량화 및 4량화가 가능함을 실험을 통하여 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [40] 특히, 상기 리간드 화합물은 육각 고리 화합물로서, 육각 고리 내부 또는 육각 고리에 연결되는 작용기에 붕소(B), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P), 황(S)과

같은 헤테로 원소가 1 이상 포함되는데, 이러한 구조적 특징에 기인하여, 상기 리간드 화합물은 올레핀의 올리고머화 촉매 시스템에 적용되어 높은 올리고머화 반응 활성을 나타낼 수 있고, 특히 1-헥센과 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있다. 이는 각각의 인접한 크롬 활성점 사이의 상호 작용에 의한 것으로 추정된다.

[41] 본 발명에서 상기 크롬 화합물은 조촉매 역할을 하는 것으로, 크롬(III) 또는 크롬(II) 함유 화합물을 사용하는 것이 반응 활성을 높일 수 있어 바람직하다.

[42] 상기 크롬(III) 화합물로는 크롬 카르복실레이트, 크롬 나프테네이트, 크롬 할라이드, 크롬 디오네이트 등을 사용할 수 있으며, 보다 구체적인 예로는 크롬(III) 2,2,6,6-테트라메틸헥산디오네이트, 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트, 크롬(III) 트리스(2-에틸헥사노에이트), 크롬(III) 나프테네이트 [Cr(NP)<sub>3</sub>], 비스(2-에틸헥사노에이트) 크롬(III) 하이드록사이드, 비스(2-부타노에이트) 크롬(III) 하이드록사이드, 크롬(III) 클로라이드, 브롬화 제이크롬, 불화 제이크롬, 크롬(III) 아세틸아세토네이트, 크롬(III) 아세테이트, 크롬(III) 부티레이트, 크롬(III) 네오펜타노에이트, 크롬(III) 라우레이트, 크롬(III) 스테아레이트, 크롬(III) 옥살레이트, 비스(2-에틸헥사노에이트) 크롬(III) 하이드록사이드 등을 들 수 있다.

[43] 또한, 크롬(II) 화합물의 구체적인 예로는 브롬화 제이크롬, 불화 제이크롬, 염화 제이크롬, 크롬(II) 비스(2-에틸헥사노에이트), 크롬(II) 아세테이트, 크롬(II) 부티레이트, 크롬(II) 네오펜타노에이트, 크롬(II) 라우레이트, 크롬(II) 스테아레이트, 크롬(II) 옥살레이트 등을 들 수 있다.

[44] 한편, 상기 크롬 화합물은 탄화수소 용매에 용해된 상태일 수 있다. 상기 탄화수소 용매는 크롬 화합물, 조촉매 등과 반응하지 않는 불활성 용매이며, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 헥산, 펜탄, 부탄, 이소부탄 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[45] 상기 일 구현예의 올레핀 올리고머화용 촉매계에서는 크롬 화합물로 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트, 크롬(III) 아세틸아세토네이트 또는 비스(2-에틸헥사노에이트) 크롬(III) 하이드록사이드를 사용하고, 이를 무수 톨루엔, 무수 사이클로헥산 용매에 용해시켜 사용하는 것이 용매의 용해도 차이에 의한 촉매 활성 향상 측면에서 바람직하다.

[46] 본 발명에서 상기 금속 알킬 화합물은 올레핀 올리고머화용 촉매계의 조촉매로서, 일반적으로 전이금속 화합물 촉매 하에 올레핀을 다량화할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 상기 금속 알킬 화합물로는 알킬알루미늄 화합물, 알킬붕소 화합물, 알킬마그네슘 화합물, 알킬아연 화합물, 알킬리튬 화합물 등이 사용될 수 있다.

[47] 다만, 올레핀 올리고머화 반응에서 높은 선택성과 활성을 나타내기 위해서는 상기 조촉매 화합물로서 알킬알루미늄 화합물을 사용할 수 있으며, 이러한 알킬알루미늄 화합물의 구체적인 예로는 트리에틸알루미늄,

트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 페녹사이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 등을 들 수 있고, 바람직하게는 트리에틸알루미늄, 에틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드를 혼합하여 사용할 수 있으며, 이러한 경우 효과적으로 수분을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 전자 공여 원자를 포함하여 촉매 활성도 향상되므로 바람직하다.

[48] 본 발명에 따른 올레핀 올리고머화용 촉매계는 선형 알파-올레핀에 대한 선택도를 높이고 다량화 반응 활성을 높이기 위하여, 상기 리간드 화합물:크롬 화합물:금속 알킬 화합물의 몰비는 0.5:1:1 내지 10:1:10,000일 수 있고, 바람직하게는 0.5:1:100 내지 5:1:3,000일 수 있다. 다만 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 상기 리간드 화합물, 크롬 화합물 및 금속 알킬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계에 있어서, 상기 세 성분들은 이들 또는 이들의 전구체가 동시에 또는 임의 순서로 순차적으로, 임의의 적합한 용매에서 단량체의 존재 또는 부재 하에 함께 첨가되어 활성이 있는 촉매로 수득될 수 있다. 적합한 용매로는 비제한적으로 헵탄, 톨루엔, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 1-헥센, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 메탄올, 아세톤 등을 들 수 있다.

[50]

[51] 상술한 올레핀 올리고머화용 촉매계 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 올레핀 올리고머화용 촉매계를 사용하면 반응의 활성도가 향상된 올레핀의 올리고머화 방법이 제공될 수 있다. 이때, 상기 올레핀은 에틸렌인 것이 바람직하다.

[52] 본 발명에서 올레핀 올리고머화는 상기 올레핀 올리고머화용 촉매계와 통상적인 장치 및 접촉 기술을 이용하여 불활성 용매의 존재 또는 부재 하에서 균질 액상 반응, 촉매계가 일부 용해되지 않거나 전부 용해되지 않는 형태인 슬러리 반응, 2상 액체/액체 반응 또는 생성물 올레핀이 주 매질로 작용하는 벌크상 반응 또는 가스상 반응으로 가능하며, 바람직하게는 균질 액상 반응이 채용될 수 있다.

[53] 상기 올레핀 올리고머화 반응은 촉매 화합물 및 활성제와 반응하지 않는 임의의 불활성 용매 중에서 수행될 수 있다. 적합한 불활성 용매에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 헥산, 펜탄, 부탄, 이소부탄 등이 있으며, 이에 한정되지 않는다. 이때 상기 용매는 소량의 알킬알루미늄으로 처리됨으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용할 수 있다.

[54] 상기 올레핀 올리고머화 반응은 0 내지 250°C의 온도, 바람직하게는 20 내지

200°C, 보다 바람직하게는 40 내지 130°C의 온도에서 수행될 수 있다. 지나치게 낮은 반응 온도는 예컨대 중합체와 같은 원치 않는 불용성 생성물을 과도하게 많이 생성시킬 수 있으며, 지나치게 높은 온도는 촉매 시스템 및 반응 생성물의 분해를 유발시킬 수 있기 때문에, 상기 온도 범위에서 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 올레핀 올리고머화 반응은 1 내지 200bar의 압력에서, 바람직하게는 10 내지 150bar의 압력에서 수행될 수 있다. 지나치게 낮은 반응 압력은 낮은 촉매 활성을 초래할 수 있다. 그리고, 상기 올레핀 올리고머의 제조 공정에서는 반응을 촉진시키거나 촉매계의 활성을 증가시키기 위해 반응기에 수소를 0.01 내지 50bar, 바람직하게는 0.5 내지 10bar로 첨가할 수 있다.

[55] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

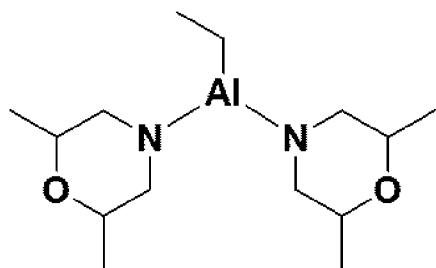
[56]

[57] 제조예 1: 리간드 화합물 제조

[58] 불활성 분위기(질소) 하에서, 2구 플라스크에 2,6-디메틸모포린(30 mmol)을 톨루엔(60 mL)에 녹인 후 교반하면서 얼음을 이용하여 0°C로 온도를 내렸다. 온도가 충분히 내려가면 n-부틸리튬(66 mmol, 2.5M in Hexane Aldrich 시약)을 10분 동안 천천히 적가하였다. 적가를 마친 후 0°C로 1시간 유지한 후 반응 용액의 얼음을 제거하여 온도를 상온으로 올렸다. 12시간 동안 교반하며 반응시키고, 반응이 끝난 후 용매인 톨루엔을 감압하여 제거한 후 제조된 흰색 고체를 수분이 제거된 헥산(20mL)을 이용하여 2회 씻어주었다. 씻은 흰색 고체를 감압하여 말린 후 다시 톨루엔(60mL)에 녹였다. 드라이아이스를 이용하여 반응 용액의 온도를 -78°C로 내린 후 에틸알루미늄 디클로라이드(15mmol, 25wt% in toluene Aldrich 시약)를 10분 동안 천천히 적가하였다. 같은 온도에서 1시간 교반 후 상온으로 온도 상승 후 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 흰색 고체를 필터링한 후 감압하여 톨루엔 용매를 제거하였다. 얻어진 노란색 오일을 다시 톨루엔(4mL)에 녹여 -3°C에서 재결정하여 하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물을 제조하였다

[59] [화학식 2]

[60]



[61] 실시예: 촉매계 제조

[62] 실시예 1

[63] 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트(21.3mmol), 상기 제조예 1에 따라 제조된 리간드 화합물(63.8mmol), 에틸알루미늄 디클로라이드(85.1mmol) 및 트리에틸알루미늄(319mmol)을 사용하여 불활성 분위기(질소) 하에서 대표적인

촉매계를 제조하였다. 구체적으로, 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트를 30mL 무수 톨루엔에 용해시키고 리간드를 첨가하였다. 별도의 용기에서 에틸알루미늄 디클로라이드 및 트리에틸알루미늄을 함께 혼합하였다. 이후, 알루미늄 알킬 용액을 크롬/리간드 용액에 천천히 부었다. 반응 용액을 5분간 교반한 후 용매를 진공 하에 제거하였다. 나머지 오일성 액체를 시클로헥산으로 150mL로 희석하고 용액을 여과하여 촉매계를 함유한 여액으로부터 검정색 침전을 제거하고 이를 톨루엔을 사용하여 부피 250mL로 희석시켜 최종 촉매계를 제조하였다.

[64]

[65] 실시예 2

[66] 실시예 1에서 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트 대신 크롬(III) 아세틸아세토네이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매계를 제조하였다.

[67]

[68] 실시예 3

[69] 실시예 1에서 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트 대신 비스(2-에틸헥사노에이트) 크롬(III) 하이드록사이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매계를 제조하였다.

[70]

[71] 비교예

[72] 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트(21.3mmol), 2,5-디메틸피롤(63.8mmol), 에틸알루미늄 디클로라이드(85.1mmol) 및 트리에틸알루미늄(319mmol)을 사용하여 불활성 분위기(질소) 하에 대표적인 촉매계를 제조하였다. 구체적으로, 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트를 30mL 무수 톨루엔에 용해시키고 리간드를 첨가하였다. 별도의 용기에서 에틸알루미늄 디클로라이드 및 트리에틸알루미늄을 함께 혼합하였다. 이후, 알루미늄 알킬 용액을 크롬/리간드 용액에 천천히 부었다. 반응 용액을 5분간 교반한 후 용매를 진공 하에 제거하였다. 나머지 오일성 액체를 시클로헥산으로 150mL로 희석하고 용액을 여과하여 촉매계를 함유한 여액으로부터 검정색 침전을 제거하고 이를 톨루엔을 사용하여 부피 250mL로 희석시켜 최종 촉매계를 제조하였다.

[73]

[74] 실험예

[75] 2L 스테레스 스틸 반응기를 질소 충전 후 사이클로헥산 1L를 가하고 트라이에틸알루미늄 3mL를 더한 후 에틸렌을 10bar 충전시키고 90°C로 온도를 상승시켰다. 상기 제조된 각 촉매 용액(30μmol)을 반응기에 투입 후 에틸렌을 35bar로 충전하고, 500rpm의 교반 속도로 교반하였다. 한 시간 후 반응기에 에틸렌 공급을 중단하고, 교반을 멈추어 반응을 중단시키고 반응기를 10°C 아래로 냉각하였다. 반응기 내 과량의 에틸렌을 방출한 후 반응기에 함유된

액체에 10vol% 염산이 섞인 에탄올을 주입하였다. 소량의 유기층 샘플을 실리카 겔 상에 통과하여 건조시킨 후, GC-FID로 분석하였다. 나머지 유기층을 여과하여 고체 왁스/폴리머 생성물을 분리하였다. 이들 고체 생성물을 80°C 오븐에서 8 시간 건조한 후 중량을 제어 폴리에틸렌을 수득하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[76]

[77] [표1]

| 구분    | 1-헥센<br>(wt%) | 1-옥텐<br>(wt%) | 활성<br>(Kg of Product/mmol of Cat) | PE<br>(wt%) |
|-------|---------------|---------------|-----------------------------------|-------------|
| 실시예 1 | 42.4          | 48.4          | 3.1                               | 9.2         |
| 실시예 2 | 45.5          | 51.3          | 5.1                               | 3.2         |
| 실시예 3 | 42.1          | 54.4          | 13.2                              | 3.5         |
| 비교예   | 99.3          | 0             | 3.1                               | 0.7         |

[78]

[79] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매계를 사용하여 에틸렌 올리고머화 반응을 수행한 결과, 1-헥센 및 1-옥텐을 90중량% 이상, 바람직하게는 95중량% 이상의 높은 선택도로 동시에 제조 가능함을 확인할 수 있으며, 특정 리간드 화합물과 크롬 화합물을 조합하여 사용할 경우(실시예 2 및 3) 종래(비교예) 대비 우수한 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

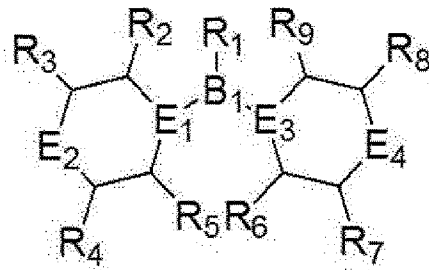
[80]

[81] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[82] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물;  
크롬 화합물; 및  
금속 알킬 화합물;  
을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매계.  
[화학식 1]



(화학식 1에서, E1 및 E3은 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 규소(Si) 또는 인(P)이고, E2 및 E4는 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P) 또는 황(S)이되, E1 및 E2가 모두 탄소(C)인 경우와 E3 및 E4가 모두 탄소(C)인 경우는 제외되고, B1은 알루미늄(Al), 붕소(B), 질소(N) 또는 인(P) 원소이고, R1 내지 R9는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬(Alkyl)기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬(cycloalkyl)기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴(alkylsilyl)기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬(haloalkyl)기, 탄소수 6 내지 40의 아릴(Aryl)기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬(Arylalkyl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴(Arylsilyl)기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴(Alkylaryl)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시(Aryloxy)기, 할로젠(Halogen)기 또는 아미노(Amino)기이다.)

- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 화학식 1에서 E1은 질소(N) 및 E2는 산소(O)이거나, E3은 질소(N) 및 E4는 산소(O)인 것을 특징으로 하는 촉매계.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 크롬 화합물은 크롬(III) 또는 크롬(II) 함유 화합물인 것을 특징으로 하는 촉매계.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 금속 알킬 화합물은 알킬알루미늄 화합물, 알킬붕소 화합물, 알킬마그네슘 화합물, 알킬아연 화합물 및 알킬리튬 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 촉매계.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 리간드 화합물, 크롬 화합물 및 금속 알킬 화합물의 몰비는 상기 크롬 화합물 기준으로 0.5:1:1 내지 10:1:10,000인 것을 특징으로 하는 촉매계.

- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 올레핀 올리고머화는 3량화 및 4량화를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매계.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 올레핀 올리고머화용 촉매계 존재 하에 올레핀을 다량화 반응시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
상기 올레핀 올리고머화 반응은 균질 액상 반응으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,  
상기 올레핀 올리고머화 반응은 상기 촉매계 화합물과 반응하지 않는 불활성 용매 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,  
상기 올레핀 올리고머화 반응은 0 내지 250°C의 온도 및 1 내지 200bar의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010105

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C 2/08(2006.01)i, C07C 11/107(2006.01)i, C07F 5/06(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, B01J 31/14(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 31/26(2006.01)i, B01J 23/26(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)

C07C 2/08; B01J 31/34; C07C 11/02; B01J 31/24; C07C 2/24; C07F 9/36; C07F 11/00; B01J 31/16; B01J 31/12; C07F 9/46; C07C 11/107; C07F 5/06; C07C 7/20; B01J 31/14; B01J 31/26; B01J 23/26

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) & Keywords: catalyst system for olefin oligomerization, ligand compound, chromium compound, metal alkyl compound

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2016-0062525 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 02 June 2016<br>See claims 1, 5 and 6.                                     | 1-10                  |
| A         | KR 10-2015-0037581 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2015<br>See claims 1-5.                                                        | 1-10                  |
| A         | KR 10-2015-0002549 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 07 January 2015<br>See claims 1-4.                                         | 1-10                  |
| A         | KR 10-2016-0064840 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 08 June 2016<br>See claim 1.                                               | 1-10                  |
| A         | KR 10-2012-0112590 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.)<br>11 October 2012<br>See paragraphs [0106], [0277] and [0785]. | 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

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

“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)

“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

“T” 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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 DECEMBER 2017 (22.12.2017)

Date of mailing of the international search report

22 DECEMBER 2017 (22.12.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/010105**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2016-0062525 A                      | 02/06/2016          | KR 10-1646178 B1        | 05/08/2016          |
| KR 10-2015-0037581 A                      | 08/04/2015          | CN 105143238 A          | 09/12/2015          |
|                                           |                     | CN 105143238 B          | 01/08/2017          |
|                                           |                     | EP 2955188 A1           | 16/12/2015          |
|                                           |                     | EP 2955188 B1           | 30/08/2017          |
|                                           |                     | JP 2016-535076 A        | 10/11/2016          |
|                                           |                     | JP 6195994 B2           | 13/09/2017          |
|                                           |                     | KR 10-1638980 B1        | 12/07/2016          |
|                                           |                     | US 2015-0361118 A1      | 17/12/2015          |
|                                           |                     | US 9562062 B2           | 07/02/2017          |
|                                           |                     | WO 2015-046965 A1       | 02/04/2015          |
| KR 10-2015-0002549 A                      | 07/01/2015          | KR 10-1594682 B1        | 16/02/2016          |
| KR 10-2016-0064840 A                      | 08/06/2016          | KR 10-1654432 B1        | 05/09/2016          |
| KR 10-2012-0112590 A                      | 11/10/2012          | AU 2010-339547 A1       | 12/07/2012          |
|                                           |                     | AU 2010-339547 B2       | 27/08/2015          |
|                                           |                     | CA 2785473 A1           | 07/07/2011          |
|                                           |                     | CN 102781949 A          | 14/11/2012          |
|                                           |                     | CN 102781949 B          | 06/07/2016          |
|                                           |                     | CN 106083927 A          | 09/11/2016          |
|                                           |                     | EP 2519532 A1           | 07/11/2012          |
|                                           |                     | EP 2519532 B1           | 08/03/2017          |
|                                           |                     | EP 3184171 A1           | 28/06/2017          |
|                                           |                     | ES 2626596 T3           | 25/07/2017          |
|                                           |                     | JP 2013-516417 A        | 13/05/2013          |
|                                           |                     | JP 2015-016470 A        | 29/01/2015          |
|                                           |                     | JP 5591951 B2           | 17/09/2014          |
|                                           |                     | JP 6042381 B2           | 14/12/2016          |
|                                           |                     | KR 10-1669706 B1        | 27/10/2016          |
|                                           |                     | MX 2012007558 A         | 25/07/2012          |
|                                           |                     | RU 2012132629 A         | 10/02/2014          |
|                                           |                     | RU 2565045 C2           | 20/10/2015          |
|                                           |                     | SG 10201408831 A        | 29/01/2015          |
|                                           |                     | SG 181907 A1            | 30/08/2012          |
|                                           |                     | US 2012-0309965 A1      | 06/12/2012          |
|                                           |                     | US 2014-0221645 A1      | 07/08/2014          |
|                                           |                     | US 2016-0168180 A1      | 16/06/2016          |
|                                           |                     | US 8680003 B2           | 25/03/2014          |
|                                           |                     | US 9283555 B2           | 15/03/2016          |
|                                           |                     | US 9732106 B2           | 15/08/2017          |
|                                           |                     | WO 2011-082192 A1       | 07/07/2011          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C07C 2/08(2006.01)i, C07C 11/107(2006.01)i, C07F 5/06(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, B01J 31/14(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 31/26(2006.01)i, B01J 23/26(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 2/08; B01J 31/34; C07C 11/02; B01J 31/24; C07C 2/24; C07F 9/36; C07F 11/00; B01J 31/16; B01J 31/12; C07F 9/46; C07C 11/107; C07F 5/06; C07C 7/20; B01J 31/14; B01J 31/26; B01J 23/26

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: 올레핀 올리고머화용 촉매제, 리간드 화합물, 크롬 화합물, 금속 알킬 화합물

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                             | 관련 청구항 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KR 10-2016-0062525 A (롯데케미칼 주식회사) 2016.06.02<br>청구항 1, 5 및 6 참조.                       | 1-10   |
| A     | KR 10-2015-0037581 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08<br>청구항 1-5 참조.                             | 1-10   |
| A     | KR 10-2015-0002549 A (롯데케미칼 주식회사) 2015.01.07<br>청구항 1-4 참조.                            | 1-10   |
| A     | KR 10-2016-0064840 A (롯데케미칼 주식회사) 2016.06.08<br>청구항 1 참조.                              | 1-10   |
| A     | KR 10-2012-0112590 A (세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피) 2012.10.11<br>단락 [0106], [0277] 및 [0785] 참조. | 1-10   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 22일 (22.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 22일 (22.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



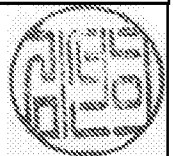
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| KR 10-2016-0062525 A  | 2016/06/02 | KR 10-1646178 B1   | 2016/08/05 |
| KR 10-2015-0037581 A  | 2015/04/08 | CN 105143238 A     | 2015/12/09 |
|                       |            | CN 105143238 B     | 2017/08/01 |
|                       |            | EP 2955188 A1      | 2015/12/16 |
|                       |            | EP 2955188 B1      | 2017/08/30 |
|                       |            | JP 2016-535076 A   | 2016/11/10 |
|                       |            | JP 6195994 B2      | 2017/09/13 |
|                       |            | KR 10-1638980 B1   | 2016/07/12 |
|                       |            | US 2015-0361118 A1 | 2015/12/17 |
|                       |            | US 9562062 B2      | 2017/02/07 |
|                       |            | WO 2015-046965 A1  | 2015/04/02 |
| KR 10-2015-0002549 A  | 2015/01/07 | KR 10-1594682 B1   | 2016/02/16 |
| KR 10-2016-0064840 A  | 2016/06/08 | KR 10-1654432 B1   | 2016/09/05 |
| KR 10-2012-0112590 A  | 2012/10/11 | AU 2010-339547 A1  | 2012/07/12 |
|                       |            | AU 2010-339547 B2  | 2015/08/27 |
|                       |            | CA 2785473 A1      | 2011/07/07 |
|                       |            | CN 102781949 A     | 2012/11/14 |
|                       |            | CN 102781949 B     | 2016/07/06 |
|                       |            | CN 106083927 A     | 2016/11/09 |
|                       |            | EP 2519532 A1      | 2012/11/07 |
|                       |            | EP 2519532 B1      | 2017/03/08 |
|                       |            | EP 3184171 A1      | 2017/06/28 |
|                       |            | ES 2626596 T3      | 2017/07/25 |
|                       |            | JP 2013-516417 A   | 2013/05/13 |
|                       |            | JP 2015-016470 A   | 2015/01/29 |
|                       |            | JP 5591951 B2      | 2014/09/17 |
|                       |            | JP 6042381 B2      | 2016/12/14 |
|                       |            | KR 10-1669706 B1   | 2016/10/27 |
|                       |            | MX 2012007558 A    | 2012/07/25 |
|                       |            | RU 2012132629 A    | 2014/02/10 |
|                       |            | RU 2565045 C2      | 2015/10/20 |
|                       |            | SG 10201408831 A   | 2015/01/29 |
|                       |            | SG 181907 A1       | 2012/08/30 |
|                       |            | US 2012-0309965 A1 | 2012/12/06 |
|                       |            | US 2014-0221645 A1 | 2014/08/07 |
|                       |            | US 2016-0168180 A1 | 2016/06/16 |
|                       |            | US 8680003 B2      | 2014/03/25 |
|                       |            | US 9283555 B2      | 2016/03/15 |
|                       |            | US 9732106 B2      | 2017/08/15 |
|                       |            | WO 2011-082192 A1  | 2011/07/07 |