

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016 년 3 월 24 일 (24.03.2016)



(10) 국제공개번호  
**WO 2016/043463 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C07C 2/08 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)  
C07C 2/24 (2006.01) C07C 11/107 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009417
- (22) 국제출원일: 2015 년 9 월 7 일 (07.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0122050 2014 년 9 월 15 일 (15.09.2014) KR  
10-2015-0125676 2015 년 9 월 4 일 (04.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이용호 (LEE, Yong Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신은지 (SHIN, Eun Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이기수 (LEE, Ki Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 사석필 (SA, Seok Pil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박진영 (PARK, Jin Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 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))

(54) Title: METHOD FOR OLIGOMERIZING OLEFIN

(54) 발명의 명칭 : 올레핀의 올리고머화 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for oligomerizing an olefin. The method for oligomerizing an olefin, according to the present invention, is a solution process to be carried out in an olefin-based solvent containing a compound identical to a reaction product, and can provide an olefin oligomer through a simpler and more efficient process.

(57) 요약서: 본 발명은 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 반응 생성물과 동일한 화합물을 포함하는 올레핀계 용매 내에서 수행되는 용액 공정으로서, 보다 단순하고 효율적인 공정을 통해 올레핀의 올리고머를 제공할 수 있다.



WO 2016/043463 A1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

올레핀의 올리고머화 방법

**【관련 출원(들)과의 상호 인용】**

5           본 출원은 2014 년 9 월 15 일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0122050 호 및 2015 년 9 월 4 일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0125676 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

**【기술분야】**

10           본 발명은 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 알파-올레핀이 동시에 합성되기 때문에, 특정 알파-올레핀을 얻기 위해서는 별도의 분리 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있었다.

20           이러한 문제점을 해결하기 위해, 에틸렌의 삼량화 반응을 통해 1-헥센을 선택적으로 합성하거나, 에틸렌의 사량화 반응을 통해 1-옥텐을 선택적으로 합성하는 올레핀의 올리고머화 방법이 제안되었다. 그리고, 이러한 선택적인 올레핀의 올리고머화를 가능케 하는 촉매 시스템에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그런데, 이러한 올레핀의 올리고머화  
25           방법에서도 생성물인 알파-올레핀을 용매로부터 분리하는 공정이 요구되는 등 여전히 복잡한 단계를 거쳐야 하는 한계가 있다.

**【발명의 내용】****【해결하고자 하는 과제】**

30           본 발명은 생성물의 분리 공정을 간소화할 수 있는 올레핀 올리고머화 방법을 제공하기 위한 것이다.

## 【과제의 해결 수단】

본 발명에 따르면,

크롬 소스 및 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드를 포함하는  
 올리고머화 촉매 시스템 또는 상기 리간드에 크롬 소스가 배위된 유기 크롬  
 5 화합물을 포함하는 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀 화합물을  
 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 내에서 상기 올리고머화 촉매  
 시스템에 노출시켜 다량화 반응을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 리간드는 적어도 하나의  $-N[P(R^1R^2)]_2$  그룹을 갖는 화합물로서,  
 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지  
 10의 알케닐, 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시,  
 10 탄소수 6 내지 15의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7  
 내지 20의 아릴알킬인,

올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

상기 알파-올레핀 용매는 상기 올레핀 화합물의 다량화 반응을 통해  
 15 형성된 알파-올레핀과 동일한 화합물을 포함한다.

상기 올레핀의 올리고머화 방법에 있어서, 상기 올레핀 화합물은  
 에틸렌일 수 있다.

상기 크롬 소스는 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III)  
 클로라이드 테트라하이드로푸란, 크로뮴(III) 2-에틸헥사노에이트, 크로뮴(III)  
 20 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.

상기 올리고머화 촉매 시스템은 트리메틸 알루미늄(trimethyl  
 25 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),  
 30 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified

methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 조촉매를 더욱 포함할 수 있다.

5 이하, 발명의 구현 예에 따른 올레핀의 올리고머화 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

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  
10 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.

그리고, 본 명세서에서 '촉매 시스템'이라 함은 크롬 소스, 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분, 또는 대안적으로, 유기크롬 화합물 및  
15 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.

20 한편, 발명의 일 구현 예에 따르면,

크롬 소스 및 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드를 포함하는 올리고머화 촉매 시스템 또는 상기 리간드에 크롬 소스가 배위된 유기 크롬 화합물을 포함하는 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀 화합물을  
25 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 내에서 상기 올리고머화 촉매 시스템에 노출시켜 다량화 반응을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 리간드는 적어도 하나의  $-N[P(R^1R^2)]_2$  그룹을 갖는 화합물로서, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알케닐, 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 15의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7  
30 내지 20의 아릴알킬인,

올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 용액 공정을 통한 올레핀의 올리고머화 방법에서, 적어도 하나의  $-N[P(R^1R^2)]_2$  그룹을 갖는 리간드를 포함한 올리고머화 촉매 시스템 및 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 하에서 상기 올리고머화를 수행할 경우, 생성물을 용매로부터 분리하는 공정을 간소화할 수 있으면서도 향상된 촉매 활성의 발현이 가능함이 확인되었다.

이와 관련하여, 일반적으로 올레핀의 올리고머화는 조촉매 (또는 활성제)와 반응하지 않는 비활성 용매 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 펜탄, 사이클로헥산 등) 내에서 수행되는데, 올리고머화 반응 생성물인 알파-올레핀을 얻기 위해서는 상기 용매로부터 생성물을 분리하는 공정이 불가피하게 요구되었다.

그에 비하여, 본 발명을 통해 제공되는 올레핀의 올리고머화 방법은 올리고머화 반응 생성물과 동일한 화합물을 용매로 적용함에 따라 생성물 분리 공정이 요구되지 않는다. 특히, 본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 적어도 하나의  $-N[P(R^1R^2)]_2$  그룹을 갖는 리간드를 포함한 올리고머화 촉매 시스템 및 상기 용매 하에서 수행됨에 따라 향상된 촉매 활성의 발현이 가능하면서도, 촉매 시스템의 활성이 높게 유지될 수 있고 선택도의 큰 감소 없이 올리고머화 반응이 진행될 수 있다.

발명의 구현 예에 따르면, 상기 올레핀의 올리고머화 방법은 크롬 소스 및 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드를 포함하는 올리고머화 촉매 시스템, 또는 상기 리간드에 크롬 소스가 배위된 유기 크롬 화합물을 포함하는 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 올리고머화 촉매 시스템에는 임의의 조촉매가 더욱 포함될 수 있다.

즉, 상기 올레핀의 올리고머화 방법은 i) 크롬 소스, 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드 및 조촉매를 포함하는 3 성분계 올리고머화 촉매 시스템, 또는 ii) 상기 유기 크롬 화합물 및 조촉매를 포함하는 2 성분계 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에서 수행될 수 있다. 여기서, 상기 크롬 배위된 인을 갖는 유기 크롬 화합물은 상기 크롬 소스와 상기 리간드의

배위 결합에 의해 형성된 크롬 착화합물(complex compound)일 수 있다.

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.

- 5 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.

15

그리고, 상기 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드는 상기 크롬 소스와 반응하여 크롬 착화합물(complex compound)을 형성하는 화합물일 수 있다.

- 특히, 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 하에서 향상된 촉매 활성의 발현을 위하여, 상기 리간드로는  $-N[P(R^1R^2)]_2$  로 표시되는 적어도 하나의 디포스피노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl moiety)를 갖는 화합물이 바람직할 수 있다.

- 비제한적인 예로, 상기 리간드는  $(R^1R^2P)-N(R^5)-(PR^3R^4)$  일 수 있다. 상기 식에서  $(R^1R^2P)(PR^3R^4)-N-$  은 디포스피노 아미닐 잔기를 나타내고,  $R^5$ 는 리간드의 나머지를 나타낸다.

- 또한, 비제한적인 예로, 상기 리간드는 두 개의 디포스피노 아미닐 잔기를 갖는  $(R^1R^2P)_2N-R^5-N(PR^3R^4)_2$  일 수 있다. 상기 식에서  $(R^1R^2P)_2N-$  는 제 1 디포스피노 아미닐 잔기를 나타내고,  $-N(PR^3R^4)_2$  는 제 2 디포스피노 아미닐 잔기를 나타내며,  $R^5$ 는 리간드의 나머지를 나타낸다. 이때, 제 1 및 제 2 포스피노 아미닐 잔기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

또한, 비제한적인 예로, 상기 리간드는 두 개 이상의 상이한 디포스피노 아미널 잔기를 갖는 화합물일 수 있다.

상기 리간드의 각 예시에서 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 하이드로카빌기 또는 헤테로 하이드로카빌기일 수 있다. 구체적으로, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알케닐, 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 15의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.

여기서, 상기 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 알콕시, 아릴, 알킬아릴, 및 아릴알킬에 포함된 적어도 하나의 수소는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 할로젠 원자, 또는 시아노기로 치환될 수 있다.

바람직하게는, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>5</sup>는 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(xylyl), o-메틸페닐(o-methylphenyl), o-에틸페닐(o-ethylphenyl), o-이소프로필페닐(o-isopropylphenyl), t-부틸페닐(t-butylphenyl), 메톡시페닐(methoxyphenyl), 이소프로폭시페닐(isopropoxyphenyl), 2,6-디메틸페닐(2,6-dimethylphenyl), 2-에틸-6-메틸페닐(2-ethyl-6-methylphenyl), 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.

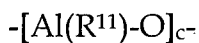
한편, 상기 촉매 시스템에 포함될 수 있는 조촉매는 상기 크롬 소스와 상기 리간드의 배위 결합에 의해 형성된 크롬 착화합물을 활성화시킬 수

있는 임의의 유기금속 화합물일 수 있다.

바람직하게는, 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.

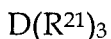
- 5        예를 들어, 상기 조촉매는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다:

[화학식 1]



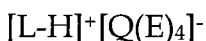
- 10        상기 화학식 1에서,  $R^{11}$ 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고,  $c$ 는 2 이상의 정수이고,

[화학식 2]



- 15        상기 화학식 2에서,  $D$ 는 알루미늄 또는 보론이고,  $R^{21}$ 은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

[화학식 3]



- 20        상기 화학식 3에서,  $L$ 은 중성 루이스 염기이고,  $[L-H]^+$ 는 브론스테드 산이며,  $Q$ 는 +3 형식 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고,  $E$ 는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

- 25        발명의 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산일 수 있다.

- 30        그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트라이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄,

- 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄,  
 트라이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄,  
 트리펜틸알루미늄, 트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄,  
 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄,  
 5 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드,  
 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론,  
 트리부틸보론 등일 수 있다.

- 또한, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는  
 화합물은 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,  
 10 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,  
 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,  
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,  
 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,  
 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,  
 15 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐 보론,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론,  
 20 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,  
 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론,  
 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄,  
 25 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,  
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄,  
 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄  
 30 테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,

N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 디에틸암모니움테트라펜타플루오로페닐알루미늄,  
 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,  
 5 트리페닐카보니움테트라페닐보론, 트리페닐카보니움테트라페닐알루미늄,  
 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리페닐카보니움테트라펜타플루오로페닐보론 등 일 수 있다.

또한, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 유기붕소 화합물,  
 유기마그네슘 화합물, 유기아연 화합물, 유기리튬 화합물, 또는 이들의  
 10 혼합물일 수 있다.

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  
 15 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄  
 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl  
 aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane), 및 개질된  
 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된  
 1종 이상의 화합물일 수 있다.

20 한편, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들의 함량비는 촉매 활성과  
 선형 알파-올레핀에 대한 선택도 등을 고려하여 결정될 수 있다.

발명의 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  
 25 유리하다. 그리고, 상기 2 성분계 촉매 시스템인 경우, 상기 유기크롬  
 화합물: 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.

또한, 발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 촉매 시스템은 담체를 더욱  
 30 포함할 수 있다. 즉, 상기 리간드 화합물은 담체에 담지된 형태로 올레핀의

올리고머화 반응에 적용될 수 있다.

상기 담체는 통상의 담지 촉매에 적용되는 금속, 금속 염 또는 금속 산화물 등일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 담체는 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 실리카-알루미늄, 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.

그리고, 상기 촉매 시스템을 구성하는 성분들은 동시에 또는 임의 순서로, 용매 및 단량체의 존재 또는 부재 하에 첨가되어 활성이 있는 촉매 시스템으로 작용할 수 있다.

특히 상기 촉매 시스템의 준비에 사용되는 용매로는 올레핀의 올리고머화 반응에 사용되는 용매와 동종 또는 동일한 것을 사용하는 것이 효율적인 공정의 수행에 유리할 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매 시스템의 준비에는 올레핀 화합물의 다량화 반응을 통해 형성된 알파-올레핀과 동일한 화합물을 포함하는 용매 (바람직하게는 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매)가 사용될 수 있다.

한편, 발명의 구현 예에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은, 상술한 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀 화합물을 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 내에서 상기 올리고머화 촉매 시스템에 노출시켜 다량화 반응시키는 단계를 포함하여 수행된다.

상술한 바와 같이, 용액 공정을 통한 올레핀의 올리고머화 방법에서, 올리고머화 반응 생성물과 동일한 화합물을 용매로 사용함으로써, 생성물을 용매로부터 분리하는 공정이 간소화될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 적어도 하나의  $-\text{N}[\text{P}(\text{R}^1\text{R}^2)]_2$  그룹을 갖는 리간드를 포함한 올리고머화 촉매 시스템 및 상기 알파-올레핀 용매 하에서 수행됨에 따라 향상된 촉매 활성의 발현이 가능하면서도, 촉매 시스템의 활성이 높게 유지될 수 있고, 선택도의 큰 감소 없이 올리고머화 반응이 진행될 수 있다.

상기 알파-올레핀 용매는 상기 올레핀 화합물의 다량화 반응을 통해 형성된 알파-올레핀과 동일한 화합물을 포함한다. 따라서, 상기 용매는 상기

올레핀 화합물의 다량화 반응의 주 생성물을 기초로 선택될 수 있다.

상기 알파-올레핀 용매로는 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.

5 그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 다량화 반응의 반응물인 올레핀 화합물은 에틸렌일 수 있다. 상기 올레핀 화합물은 가스상으로 투입되거나, 또는 임의의 용매에 용해된 상태로 투입되거나, 또는 고압 하에서 액상으로 투입될 수 있다.

10 한편, 상기 단계는 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 단계는 용액상의 올리고머화 촉매 시스템을 준비하고, 여기에 다량화시키고자 하는 올레핀 화합물을 주입하여 상기 올레핀 화합물과 촉매 시스템의 접촉을 유도하는 방식으로 수행될 수 있다. 또는, 일정량의 알파-올레핀 용매와 올레핀 화합물이 주입되고, 촉매와  
15 조촉매가 각각 또는 혼합되어 연속적으로 주입되며, 생성된 반응물을 반응기의 압력이 일정하게 유지될 수 있도록 배출시키는 반응 시스템 하에서 수행될 수 있다.

이때, 상기 단계는 1 내지 200 bar, 또는 10 내지 150 bar, 10 내지 100 bar의 압력 하에서 수행될 수 있다. 그리고, 상기 단계는 0 내지 200 °C,  
20 또는 0 내지 150 °C, 또는 30 내지 150 °C의 온도 하에서 수행될 수 있다.

#### 【발명의 효과】

본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 반응 생성물과 동일한 화합물을 포함하는 올레핀계 용매 내에서 수행되는 용액 공정으로서, 보다 단순하고 효율적인 공정을 통해 올레핀의 올리고머를 제공할 수 있다.

#### 25 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

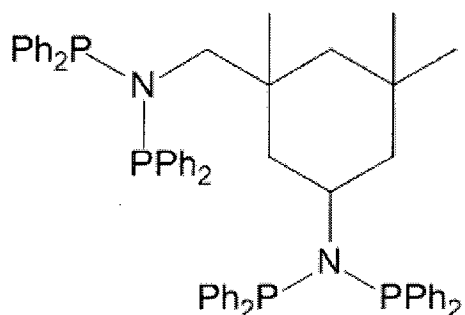
이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

#### 실시예 1

30 아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg,

0.05 mmol)와 하기 화학식 a로 표시되는 리간드 (0.0275 mmol, Ph=페닐기)를 플라스크에 담은 후, 여기에 10 ml의 1-헥센을 넣고 교반하여 5 mM (Cr 기준)의 촉매 용액을 준비하였다.

[화학식 a]



5

진공 및 160 °C의 온도 조건 하에서 하루 동안 건조시킨 600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하였다. 상기 반응기의 온도를 60 °C로 내리고 내부를 아르곤 가스로 치환한 뒤, 90 ml의 1-헥센 및 2 ml의 개질된 메틸알루미늄옥산 (일부 아이소부틸알루미늄으로 개질된 메틸알루미늄옥산 [(isobutyl)Al-O]<sub>0.3n</sub>[(Me)Al-O]<sub>0.7n</sub>; 7 wt% Al, isoheptane solution, Al/Cr=1200)을 주입하였다. 그리고, 준비된 촉매 용액 0.5 ml (2.5 마이크로몰 Cr)를 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 밸브를 열어 반응기 안을 에틸렌 가스로 채웠고, 500 rpm으로 교반을 시작하였다. 약 15분 후 에틸렌 라인의 밸브를 잠그고, 0 °C까지 냉각시켰다. 반응기 내부의 가스를 배트시킨 후, GC-FID 분석을 위해 internal standard로 0.5 ml의 노난(nonane)을 첨가하고 약 5 분 동안 교반하였다. 그리고 반응기를 열어서 액체 부분을 2 ml 정도 취하여 물로 quenching 하였고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 샘플을 만들었다. 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.

10

15

20

## 실시예 2

아르곤 가스 분위기 하에서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트 (17.5 mg, 0.05 mmol)와 상기 실시예 1의 화학식으로 표시되는 리간드 (0.0275 mmol, Ph=페닐기)를 플라스크에 담은 후, 여기에 100 ml의 메틸사이클로헥산을

25

넣고 교반하여 5 mM (Cr 기준)의 촉매 용액을 준비하였다.

진공 및 160 °C의 온도 조건 하에서 하루 동안 건조시킨 600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하였다. 상기 반응기의 온도를 60 °C로 내리고 내부를 아르곤 가스로 치환한 뒤, 175 ml의 1-옥텐 및 2 ml의 개질된 메틸알루미늄옥산 (일부 아이소부틸알루미늄으로 개질된 메틸알루미늄옥산  $[(\text{isobutyl})\text{Al}-\text{O}]_{0.3n}-[(\text{Me})\text{Al}-\text{O}]_{0.7n}$ ; 7 wt% Al, isoheptane solution, Al/Cr=1200)을 주입하였다. 그리고, 준비된 촉매 용액 0.5 ml (2.5 마이크로몰 Cr)를 상기 반응기에 주입하였다. 이어서, 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 밸브를 열어 반응기 안을 에틸렌 가스로 채웠고, 500 rpm으로 교반을 시작하였다.

약 15분 후 에틸렌 라인의 밸브를 잠그고, 0 °C까지 냉각시켰다. 반응기 내부의 가스를 배트시킨 후, GC-FID 분석을 위해 internal standard로 0.5 ml의 노난(nonane)을 첨가하고 약 5 분 동안 교반하였다. 반응기를 열어서 액체 부분을 2 ml 정도 취하여 물로 quenching 하였고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 샘플을 만들었다. Liquid product의 distribution을 GC로 분석하였다. 남은 반응액에 ethanol/HCl (10 vol% of aqueous 12M HCl solution) 400 ml를 넣어 교반하고 필터하여 고체의 양을 분석하였다.

#### 20 비교예 1

촉매 용액의 준비 및 올리고머화 반응에 사용된 1-헥센 대신 톨루엔을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

#### 비교예 2

25 촉매 용액의 준비 및 올리고머화 반응에 사용된 1-헥센 대신 사이클로헥산을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

#### 비교예 3

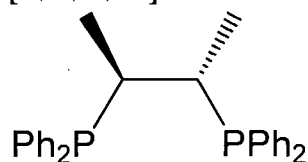
30 촉매 용액의 준비 및 올리고머화 반응에 사용된 1-헥센 대신 펜탄을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화

반응을 진행하였다.

#### 비교예 4

상기 화학식 a로 표시되는 리간드 대신 하기 화학식 b로 표시되는 리간드 (0.0275 mmol, Ph=페닐기)를 사용하고, 용매로 1-헥센 대신 톨루엔을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 진행하였다.

[화학식 b]



【표 1】

|                        |                                        |                  | 실시예<br>1 | 실시예<br>2 | 비교예<br>1 | 비교예<br>2 | 비교예<br>3 | 비교예<br>4 |
|------------------------|----------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 용매                     |                                        |                  | 1-헥센     | 1-옥텐     | 톨루엔      | 사이클로헥산   | 펜탄       | 1-헥센     |
| 촉매 활성<br>(kg/molCr/hr) |                                        |                  | 73,430   | 144,000  | 2,665    | 61,577   | 7,961    | 2,602    |
| 알파-올레핀<br>(wt%)        | 1-C <sub>6</sub> 및 1-C <sub>8</sub>    | 1-C <sub>6</sub> | 25.2     | 28.8     | 15.1     | 17.5     | 20.9     | 12.5     |
|                        |                                        | 1-C <sub>8</sub> | 50.1     | 45.9     | 52.0     | 66.7     | 60.5     | 61.9     |
|                        |                                        | (합)              | (75.3)   | (74.7)   | (67.1)   | (84.2)   | (81.4)   | (74.4)   |
|                        | 1-C <sub>10</sub> to 1-C <sub>40</sub> |                  | 13.2     | 19.8     | 14.8     | 7.5      | 8.5      | 3.5      |
|                        | 총 합                                    |                  | 88.5     | 94.6     | 81.9     | 91.7     | 89.9     | 77.9     |
| PE wax (wt%)           |                                        |                  | 0.3      | 0.5      | 2.6      | 0.3      | 0.4      | 8.7      |

상기 표 1을 참고하면, 적어도 하나의 -N[P(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)]<sub>2</sub> 그룹을 갖는 리간드 화합물과 함께 생성된 알파-올레핀과 동일한 화합물을 포함하는 용매를 사용한 실시예 1 및 2의 경우, 비교예들에 비하여 촉매 활성이 현저히 높게 나타났을 뿐 아니라, 선택도의 큰 감소 없이 반응이 진행된 것으로 나타났다. 특히, 실시예 1 및 2의 경우 생성된 알파-올레핀을 용매로부터 분리하는 공정이 요구되지 않아 비교예들에 비하여 효율적인 공정 운용이 가능한 것으로 나타났다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

크롬 소스 및 크롬 배위 가능한 인(P)을 갖는 리간드를 포함하는  
 올리고머화 촉매 시스템 또는 상기 리간드에 크롬 소스가 배위된 유기 크롬  
 5 화합물을 포함하는 올리고머화 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀 화합물을  
 탄소수 2 내지 20의 알파-올레핀 용매 내에서 상기 올리고머화 촉매  
 시스템에 노출시켜 다량화 반응을 수행하는 단계를 포함하고;

상기 리간드는 적어도 하나의  $-N[P(R^1R^2)]_2$  그룹을 갖는 화합물로서,  
 상기  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지  
 10 10의 알케닐, 탄소수 4 내지 10의 사이클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시,  
 탄소수 6 내지 15의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7  
 내지 20의 아릴알킬인,

올레핀의 올리고머화 방법.

## 15 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 알파-올레핀 용매는 상기 올레핀 화합물의 다량화 반응을 통해  
 형성된 알파-올레핀과 동일한 화합물을 포함하는, 올레핀의 올리고머화 방법.

## 20 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 알파-올레핀 용매는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진  
 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 올레핀의 올리고머화 방법.

## 25 【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀 화합물은 에틸렌인, 올레핀의 올리고머화 방법.

## 【청구항 5】

30 제 1 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  
 5 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 올레핀의 올리고머화 방법.

#### 【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

10 상기 올리고머화 촉매 시스템은 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium), 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminum), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄  
 15 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 조촉매를 더욱 포함하는, 올레핀의 올리고머화 방법.

#### 20 【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 단계는 1 내지 200 bar의 압력 및 0 내지 200 °C의 온도 하에서 수행되는, 올레핀의 올리고머화 방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009417

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C 2/08(2006.01)i, C07C 2/24(2006.01)i, C07C 11/02(2006.01)i, C07C 11/107(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; C07C 2/32; C07C 2/26; C07C 2/24; C07C 11/02; C07C 11/107

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: ethylene, oligomer, chrome, diphosphinoamidyl, methylaluminoxane

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 7786336 B2 (ZHANG, Baojun et al.) 31 August 2010<br>See abstract, columns 1 to 6, claims 1 to 8.                                                                                                                                                                                                        | 1-7                   |
| A         | DAVID S. MCGUINNESS et al., Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction, <i>Organometallics</i> , 2007, 26, 2561-2569<br>See the entire document.              | 1-7                   |
| A         | THEODOR AGAPIE et al., A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents, <i>Organometallics</i> , 2006, 25, 2733-2742<br>See the entire document. | 1-7                   |



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

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

Date of the actual completion of the international search

21 DECEMBER 2015 (21.12.2015)

Date of mailing of the international search report

21 DECEMBER 2015 (21.12.2015)

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/KR2015/009417**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| US 7786336 B2                             | 31/08/2010          | CN 100443178 C          | 17/12/2008          |
|                                           |                     | CN 101032695 A          | 12/09/2007          |
|                                           |                     | US 2007-0232481 A1      | 04/10/2007          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C07C 2/08(2006.01)i, C07C 2/24(2006.01)i, C07C 11/02(2006.01)i, C07C 11/107(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 2/08; C07C 2/32; C07C 2/26; C07C 2/24; C07C 11/02; C07C 11/107

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) &amp; 키워드: 에틸렌, 올리고머, 크롬, 디포스피노아미달, 메틸알루미늄복산

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                                                       | 관련 청구항 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| X     | US 7786336 B2 (ZHANG BAOJUN 등) 2010.08.31<br>요약, 1 내지 6칼럼, 청구항 1 내지 8 참조.                                                                                                                                                                                                        | 1-7    |
| A     | DAVID S. MCGUINNESS et al., Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction, Organometallic, 2007, 26, 2561-2569<br>전문 참조.               | 1-7    |
| A     | THEODOR AGAPIE et al., A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents, Organometallics, 2006, 25, 2733-2742<br>전문 참조. | 1-7    |

☐ 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

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 12월 21일 (21.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 21일 (21.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지은

전화번호 +0424818155



국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 7786336 B2

2010/08/31

CN 100443178 C

2008/12/17

CN 101032695 A

2007/09/12

US 2007-0232481 A1

2007/10/04