

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 15일 (15.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/200000 A1

- (51) 국제특허분류:
C07F 9/28 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
C07F 9/655 (2006.01) C08F 4/69 (2006.01)
C07F 9/90 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014032
 - (22) 국제출원일: 2015년 12월 21일 (21.12.2015)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2015-0083650 2015년 6월 12일 (12.06.2015) KR
10-2015-0182257 2015년 12월 18일 (18.12.2015) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 사석필 (SA, Seok Pil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 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). 박진영 (PARK, Jin Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임슬기 (IM, Seul Ki); 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))



WO 2016/200000 A1

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

(54) 발명의 명칭 : 리간드 화합물, 유기 크롬 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 olefin oligomerization 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 allowing more efficient preparation of alpha-olefin.

(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.

【발명의 명칭】

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

5 【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2015년 6월 12일자 한국 특허 출원 제10-2015-0083650호 및 2015년 12월 18일자 한국 특허 출원 제10-2015-0182257호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

【기술분야】

본 발명은 리간드 화합물, 유기 크롬 화합물, 상기 리간드 화합물 또는 유기 크롬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템, 및 이를 이용한 올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

15

【배경기술】

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.

20

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.

25

이러한 문제점을 해결하기 위해, 에틸렌의 삼량화 반응을 통해 1-헥센을 선택적으로 합성하거나, 에틸렌의 사량화 반응을 통해 1-옥텐을 선택적으로 합성하는 방법이 제안되었다. 그리고, 이러한 선택적인 에틸렌의 올리고머화를 가능케 하는 촉매 시스템에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

【발명의 내용】

30

【해결하려는 과제】

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

또한, 본 발명은 올레핀의 올리고머화 반응에 있어서 높은 촉매 활성과 선택도의 발현을 가능케 하는 신규한 유기 크롬 화합물을 제공하기 위한 것이다.

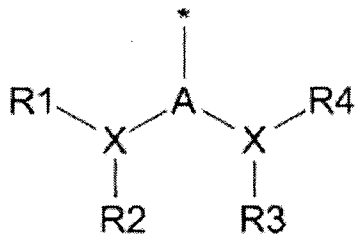
또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물 또는 유기 크롬 화합물을 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템을 제공하기 위한 것이다.

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

【과제의 해결 수단】

본 발명은 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 그룹을 하나 이상 포함하는 리간드 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

*은 상기 화학식 1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,

A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,

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

R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물 및 크롬(Cr)을 포함하는, 유기 크롬 화합물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 리간드 화합물, 크롬 소스, 및 조촉매를 포함하는 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템을 제공한다.

또한, 본 발명은 상술한 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀의 올리고머화 반응을 진행하여, 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는, 올레핀의 올리고머화 방법을 제공한다.

5 【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.

10 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

15 그에 앞서, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을
20 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

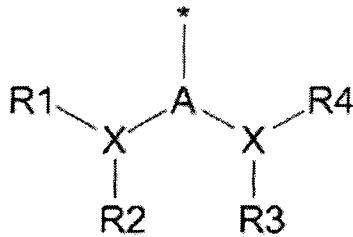
본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의
25 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

또한, 본 명세서 전체에서 '촉매 시스템'이라 함은 크롬 소스, 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분, 또는 대안적으로, 유기 크롬 화합물 및 조촉매의 2 성분이 동시에 또는 임의의 순서로 첨가되어 활성이 있는 촉매
30 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.

본 발명의 일 측면에 따르면, 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는
5 그룹을 하나 이상 포함하는 리간드 화합물이 제공된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

*은 상기 화학식 1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,
10 A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,
X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As), 또는 안티몬(Sb)이고,
R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및
알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나
15 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

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

20

발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 리간드 화합물은 분자 내에 상기
화학식 1로 표시되는 그룹 (특히, 디포스피노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl
moiety))을 포함하고, 디포스피노 아미닐 잔기의 말단에, 특정 치환기를 가지는
아릴 그룹과 연결되어, 그 자체로 강한 전자 공여 그룹의 역할을 할 수 있는
25 형태를 가질 수 있다.

이러한 구조적 특징에 기인하여, 상기 리간드 화합물은 올레핀의
올리고머화 촉매 시스템에 적용되어 높은 올리고머화 반응 활성을 나타낼 수

있고, 특히 1-헥센, 1-옥텐 등에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있다. 이는 각각의 인접한 크롬 활성점 사이의 상호 작용에 의한 것으로 볼 수 있으며, 특히, 디포스피노 아미닐 기의 인(P) 원자에 특정 치환기가 치환 또는 연결된 아릴이 연결되는 경우, 디포스피노 아미닐 기에 포함된 인(P) 원자 및 질소(N) 원자에서 전자 밀도가 증가하게 되며, 전체 리간드 화합물의 전기적, 입체적 성질이 변화할 수 있다.

이에 따라, 리간드와 크롬 원자 사이의 결합에 변화가 생기게 되어, 촉매의 구조가 더 안정해질 수 있으며, 기존의 **metallacycloheptane**, 또는 **metallacyclononane** 형태에 비해 전이상태의 에너지, 즉 반응의 활성화 에너지를 변화시켜, 보다 높은 활성과 선택도로 알파-올레핀을 형성할 수 있게 되고, **PE Wax**와 같은 분자량이 큰 고품 알파-올레핀 등의 부산물의 양을 더욱 감소시킬 수 있게 된다.

나아가, 올리고머화 반응에서 적은 양으로도 생성물에 큰 영향을 끼치는 1-헥센 이성질체의 양을 크게 줄일 수 있으며, 부수적으로는 1-헥센의 증가 및 1-헥센 이성질체의 감소에 따라 분리가 불필요할 수 있음에 따른 에너지 절감의 효과도 가져올 수 있다.

한편, 발명의 일 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 디포스피노 아미닐 잔기(diphosphino aminyl moiety)일 수 있다.

그리고, 상기 화학식 1에서 R1 내지 R4는, R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

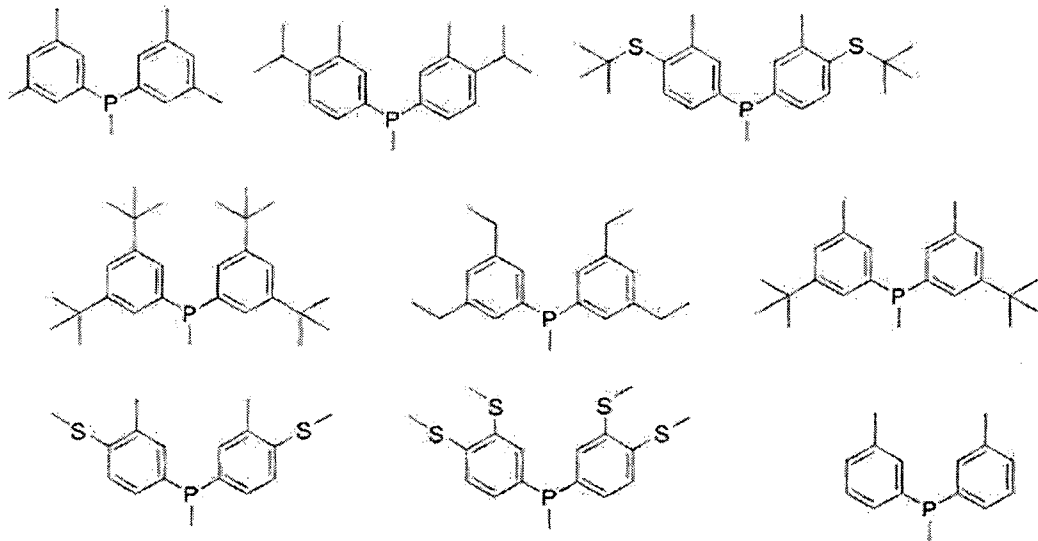
상기 화학식 1의 R1 내지 R4를 더 구체적으로 설명하면, R1 내지 R4 각각 독립적으로; 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설파닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6

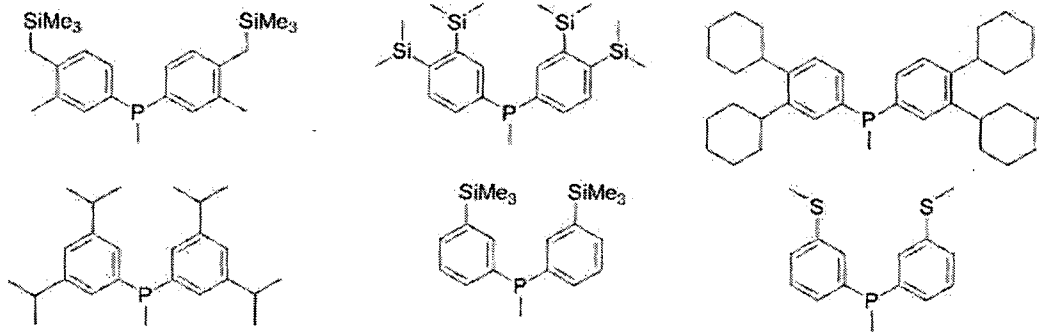
내지 20의 아릴기일 수 있다.

R1 내지 R4의 치환 형태는, 구체적으로 예를 들어, R1 내지 R4는 각각 독립적으로, 총 탄소수 6 내지 20의 페닐기의 형태로; X 연결 부위에 대해 메타(meta) 위치 중 어느 하나만이, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설폰닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종의 치환기로 치환되거나 결합된 것일 수 있다.

아니면, R1 내지 R4는, 각각 독립적으로, 총 탄소수 6 내지 20의 페닐기이며; X 연결 부위에 대해 메타(meta) 및 파라(para) 위치 중 둘 이상이, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설폰닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 결합된 것일 수도 있다.

발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 X는 인(P)이고, 상기 화학식 1의 (R¹)(R²)X- 및 (R³)(R⁴)X-로 표시되는 잔기(Moiety)는 각각 하기 구조식들로 표시될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

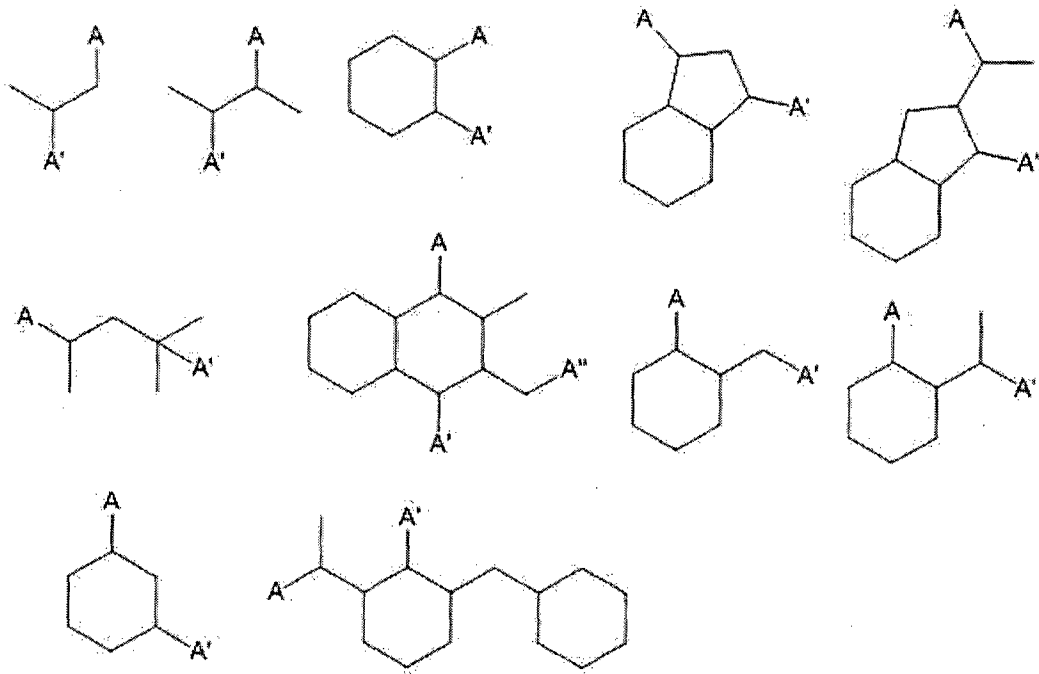




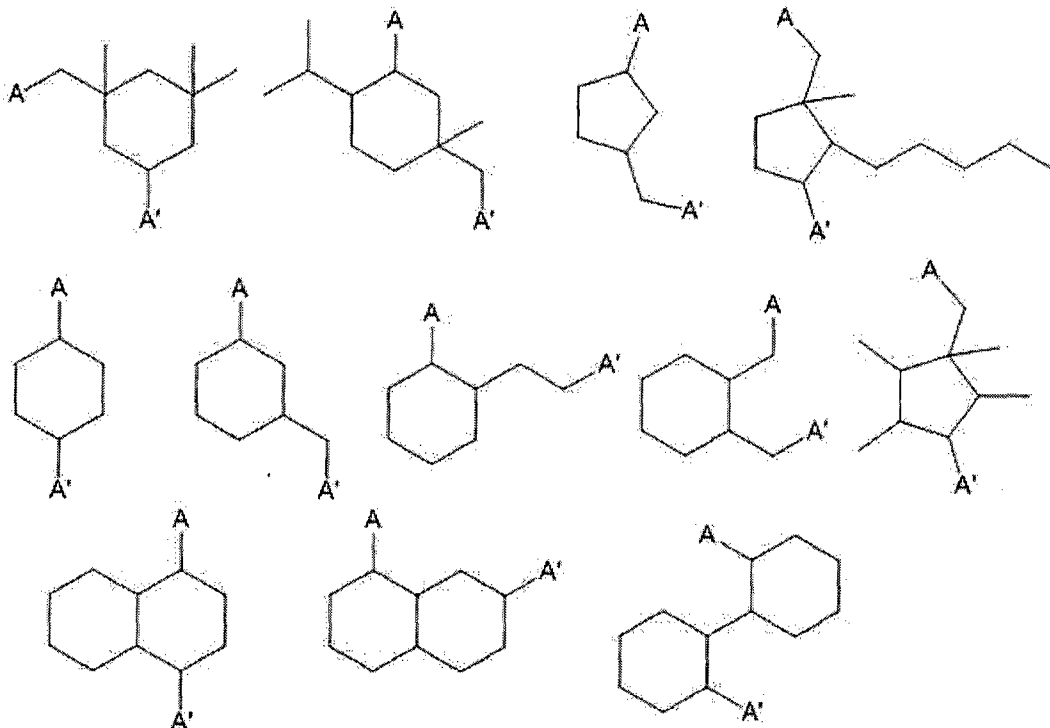
또한, 상기 화학식 1로 표시되는 그룹은 한 화합물 내에 2 이상 포함될 수도 있으며, 이 경우, 두 그룹을 연결하는 링커는 탄소수 2 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 지환족 그룹, 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지환족 그룹, 또는 상기 지방족 그룹, 헤테로 지방족 그룹, 지환족 그룹, 및 헤테로 지환족 그룹을 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로 예를 들면, 비제한적인 예로, 상기 링커는 상기 화학식 1로 표시되는 둘 이상의 그룹 사이를 각각 2 내지 8 개의 탄소 원자로 연결하는 탄소수 2 내지 20의 지방족 그룹(예를 들어, 알킬렌 그룹, 알케닐렌 그룹, 알키닐렌 그룹, 또는 상기 지방족 그룹에 헤테로 원자가 포함된 헤테로 지방족 그룹), 탄소수 2 내지 20의 지환족 그룹(예를 들어, 사이클로알킬렌 그룹, 사이클로알케닐렌 그룹, 사이클로알키닐렌 그룹, 또는 상기 지환족 그룹에 헤테로 원자가 포함된 헤테로 지환족 그룹), 또는 상기 지방족(또는 헤테로 지방족) 그룹과 지환족(또는 헤테로 지환족) 그룹이 결합된 형태일 수 있다.

상술한 리간드 화합물의 비제한적인 예로, 다음과 같은 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 아래의 예시에서 상기 화학식 1로 표시되는 그룹은 편의상 [A], [A'] 또는 [A'']로 표시되었으며, [A], [A'] 및 [A''] 는 같거나 다를 수 있다.

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

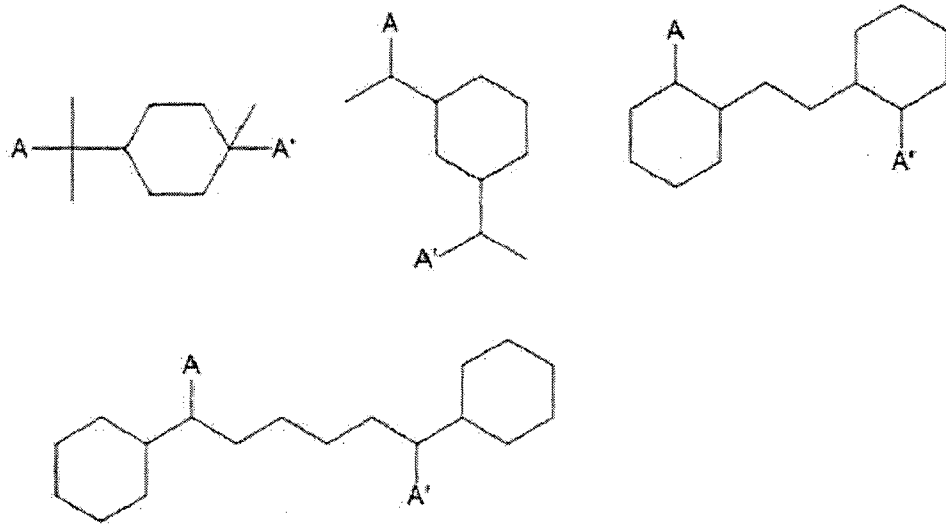


(ii) 복수의 A 사이를 4 개의 탄소 원자로 연결하는 그룹을 갖는 화합물:



5

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

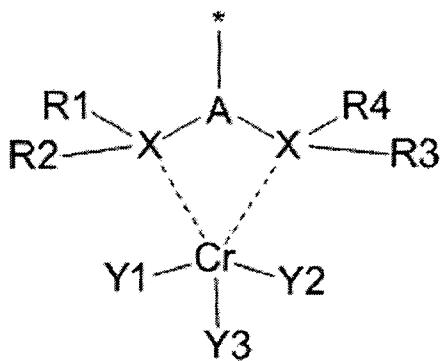


본 발명에 따른 리간드 화합물은 상기 예들 이외에도 전술한 조건을 만족하는 범위에서 다양한 조합으로 구현될 수 있다. 그리고, 상기 리간드 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예 부분에서 상술한다.

한편, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상술한 리간드 화합물 및 크롬(Cr)을 포함하는, 유기 크롬 화합물이 제공된다.

10 상기 유기 크롬 화합물은, 배위자로 하고, 크롬 원자를 중심 금속으로 하여, 상술한 리간드 화합물이 배위된 형태의 화합물일 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹을 포함할 수 있다.

[화학식 1-1]



15 상기 화학식 1-1에서,
*은 상기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,

A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,
 X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As), 또는 안티몬(Sb)이고,
 R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

5 메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설퍼닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;

Cr은 크롬이고,

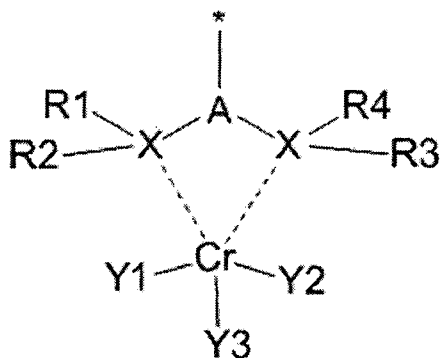
Y1 내지 Y3는 각각 독립적으로, 할로겐, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌이다.

10 상기 유기 크롬 화합물은 상술한 리간드 화합물의 크롬 착화합물(complex compound)로서; 크롬 소스의 크롬이 상기 화학식 1로 표시되는 그룹의 X 부분에 배위 결합을 이룬 형태를 가질 수 있다. 이러한 유기 크롬 화합물은 올레핀의 올리고머화 반응용 촉매 시스템에 적용되어 우수한 촉매 활성과 1-헥센 또는 1-옥텐에 대한 높은 선택도를 나타낼 수 있다.

15 그리고, 상기 화학식 1-1에서, X와 R1 내지 R4에 대한 설명과 구체적인 예들은 상기 화학식 1의 리간드 화합물에서 설명한 바와 같다.

한편, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, i) 크롬 소스, 상술한 리간드 화합물, 및 조촉매를 포함하거나; 또는 ii) 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹을
 20 포함하는 유기 크롬 화합물, 및 조촉매를 포함하는, 올레핀 올리고머화 용 촉매 시스템이 제공된다.

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

*은 상기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,
 A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,
 X는 각각 독립적으로 인(P), 비소(As), 또는 안티몬(Sb)이고,
 R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

5 메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;

Cr은 크롬이고,

10 Y1 내지 Y3는 각각 독립적으로, 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌이다.

여기서, 상기 리간드 화합물 및 유기 크롬 화합물에 대한 설명과 구체적인 예들은 전술한 내용으로 같음한다.

발명의 일 구현 예에 따르면, 상기 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템은

15 i) 크롬 소스, 상술한 리간드 화합물 및 조촉매를 포함하는 3 성분계 촉매 시스템, 또는 ii) 상술한 유기 크롬 화합물 및 조촉매를 포함하는 2 성분계 촉매 시스템일 수 있다.

20 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.

25 바람직하게는, 상기 크롬 소스는 올레핀의 올리고머화에 높은 활성을 나타낼 수 있고 사용 및 입수가 용이한 화합물로서, 크로뮴(III) 아세틸아세토네이트, 크로뮴(III) 클로라이드 테트라하이드로푸란, 크로뮴(III) 2-에틸헥사노에이트, 크로뮴(III) 아세테이트, 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 크로뮴(III) 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트), 및 크로뮴(III) 스테아레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

30 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.

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

5 [화학식 4]



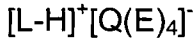
상기 화학식 4에서, Rx는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고, c는 2 이상의 정수이고,

10 [화학식 5]



상기 화학식 5에서, D는 알루미늄 또는 보론이고, Ry는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고,

15 [화학식 6]



상기 화학식 6에서,

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

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 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리씨클로펜틸알루미늄,

트리펜틸알루미늄, 트라이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄,
에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-
톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론,
트리에틸보론, 트라이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

- 5 또한, 일 구현 예에 따르면, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은
트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,
트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,
트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,
트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-
10 디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-
디에틸아닐리니움테트라페닐 보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐보론, N,N-
디에틸아닐리니움테트라펜타플루오로페닐보론,
15 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,
트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,
트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-
톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,
20 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-
트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-
트리플루오로메틸페닐)알루미늄,트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루
미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-
디에틸아닐리니움테트라페닐알루미늄, N,N-
25 디에틸아닐리니움테트라펜타플로로페닐알루미늄,
디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄,
트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄,
트리페닐카보늄테트라페닐보론, 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄,
트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,
30 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등 일 수 있다.

또한, 비제한적인 예로, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물, 유기붕소 화합물, 유기마그네슘 화합물, 유기아연 화합물, 유기리튬 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 트리메틸 알루미늄(trimethyl aluminium),
 5 트리에틸 알루미늄(triethyl aluminium), 트리아이소프로필 알루미늄(triisopropyl aluminium), 트리아이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminum), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(ethylaluminum sesquichloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride), 에틸 알루미늄 디클로라이드(ethyl aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane), 및 개질된
 10 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
 15 아미닐 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 유기 크롬 화합물의 디포스피노 아미닐 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,
 25 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,
 30 상기 담체는 실리카, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아 등일 수 있으며,

Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등과 같은 금속의 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염 성분을 포함할 수 있다.

이러한 촉매 시스템은 바람직하게는, 에틸렌의 4량화 반응용으로 사용될 수 있으며, 상술한 바에 의해 높은 선택도로, 1-옥텐을 제조할 수 있게 된다.

한편, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 상술한 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀의 올리고머화 반응을 진행하여, 알파-올레핀을 형성하는 단계;를 포함하는, 올레핀의 올리고머화 방법이 제공된다.

바람직하게는, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은, 에틸렌의 4량화 반응일 수 있고, 반응 결과물로 1-옥텐을 형성하는 것일 수 있다.

본 발명에 따른 올레핀의 올리고머화 방법은 올레핀(예를 들어, 에틸렌)을 원료로 전술한 촉매 시스템과 통상적인 장치 및 접촉 기술을 적용하여 수행될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 올레핀의 올리고머화 반응은 불활성 용매의 존재 또는 부재 하에서의 균질 액상 반응, 또는 상기 촉매 시스템이 일부 용해되지 않거나 전부 용해되지 않은 형태인 슬러리 반응, 또는 생성물인 알파-올레핀이 주 매질로 작용하는 벌크상 반응, 또는 가스상 반응으로 수행될 수 있다.

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

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다

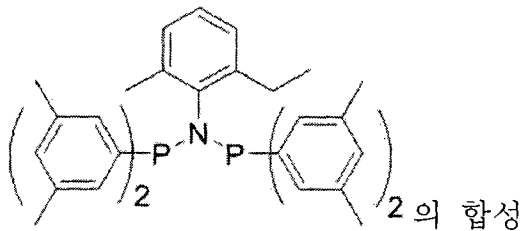
상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

<실시예>

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

10 리간드 화합물 합성

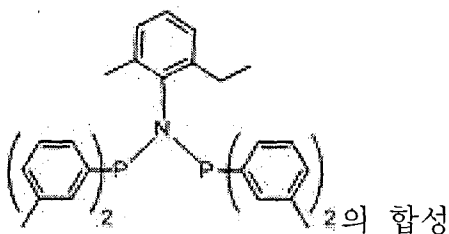
[합성예 1]



아르곤 하에서 2-ethyl-6-methylaniline (10 mmol) 과 triethylamine (3 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담근 상태에서, chlorobis(3, 5-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는 hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

20 ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 49.6 (br m), 53.8 (br m), 61.8 (br s)

[합성예 2]

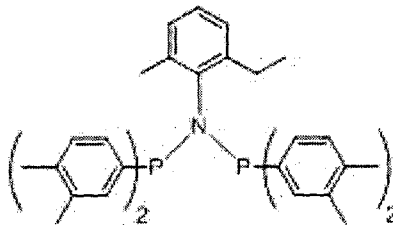


아르곤 하에서 2-ethyl-6-methylaniline (10 mmol) 과 triethylamine (3

equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorobis(3-methylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는 hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 56.2 (br s)

[합성예 3]

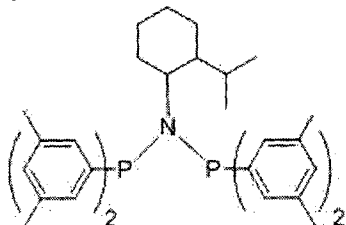


10 2의 합성

아르곤 하에서 2-ethyl-6-methylaniline (10 mmol) 과 triethylamine (3 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorobis(3, 4-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는 hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 50.0 (m)

20 [합성예 4]

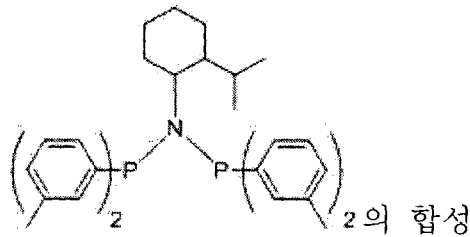


아르곤 하에서 2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mmol) 과 triethylamine (3 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorobis(3, 5-

dimethylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는 hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

5 ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 52.3 (s)

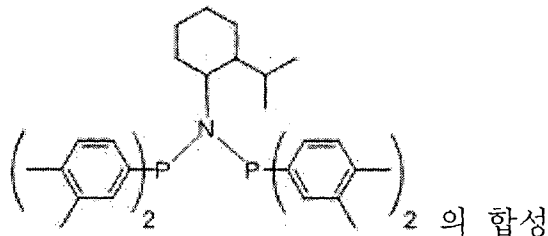
[합성예 5]



아르곤 하에서 2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mmol) 과
 10 triethylamine (3 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorobis(3-methylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는 hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서
 15 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 51.8 (br s)

[합성예 6]



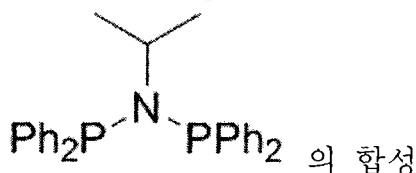
20 아르곤 하에서 2-isopropylcyclohexan-1-amine (10 mmol) 과 triethylamine (3 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 mL)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorobis(3, 4-dimethylphenyl)phosphine (20 mmol)을 천천히 넣고, 밤새 교반하였다. 진공상태에서 용매를 제거한 후, 다른 용매인 diethyl ether, tetrahydrofuran 또는

hexane를 넣어 충분히 교반하여, air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt을 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다.

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 54.5 (br s)

5

[비교합성예 1]



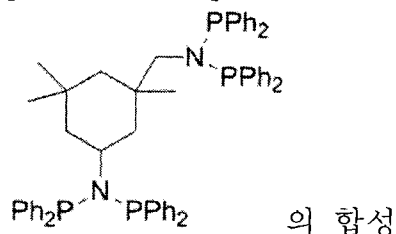
아르곤 하에서 2-aminopropane (10 mmol)과 triethylamine (3 내지 10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 ml)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol)을 천천히 넣고 밤새 교반하였다. 진공 상태에서 용매를 제거한 후, 테트라하이드로퓨란을 넣어 충분히 교반하여 air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 상기 화합물을 얻었다.

10

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 48.4 (br s)

15

[비교합성예 2]



아르곤 하에서 3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamine (5 mmol)과 triethylamine (3 내지 10 equiv. to amine)을 dichloromethane (80 ml)에 녹였다. 플라스크를 water bath에 담긴 상태에서, chlorodiphenylphosphine (20 mmol)을 천천히 넣고 밤새 교반하였다. 진공 상태에서 용매를 제거한 후, 테트라하이드로퓨란을 넣어 충분히 교반하여 air-free glass filter로 triethylammonium chloride salt를 제거하였다. 여과액에서 용매를 제거하여 상기 화합물을 얻었다.

20

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): 45.6 (br s), 56.2 (br s)

25

촉매 시스템의 제조 및 에틸렌 올리고머화 반응 진행

[실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2]

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

600 ml 용량의 Parr 반응기를 준비하여 120 °C로 2 시간 동안 진공을 잡은 후, 내부를 아르곤으로 치환하고 온도를 60 °C로 내렸다. 그 후, 180 ml의 사이클로헥산 및 2ml의 MMAO (isoheptane solution, Al/Cr=1200)를 주입하고, 상기 촉매 용액 0.5 ml (2.5 마이크로 몰 Cr)를 주입하였다. 2 분 동안 500 rpm으로 교반 후, 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 밸브를 열어 반응기 안에 에틸렌으로 채운 다음, 45 °C로 제열되도록 조절하여 500 rpm으로 15 분 동안 교반하였다. 에틸렌 라인 밸브를 잠그고, 반응기를 드라이 아이스/ 아세톤 bath를 이용하여 0°C로 식힌 후, 미반응 에틸렌을 천천히 vent한 후 0.5 ml의 노네인(GC internal standard)을 넣어주었다. 10 초 동안 교반한 다음, 반응기의 액체 부분을 2ml 취하여 물로 quench하고, 얻어진 유기 부분을 PTFE syringe filter로 필터하여 GC-FID 샘플을 만들었다. 그리고 liquid product의 distribution을 GC로 분석하였다. 또한 남은 반응액에 ethanol/HCl (10 vol% of aqueous 12M HCl solution) 400 ml를 넣어 교반하고 필터하여 고체의 양을 분석하였다. 수득한 폴리머는 65°C vacuum oven 에서 밤새 건조하였다.

상기 실시예 및 비교예의 결과를 아래 표에 정리하였다.

【표 1】

	Activity	1-C6	1-C8	C10-C40	HAO	HAO+	PE	C6 iso.	C8 iso.	Total
	ton/molCr /hr	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
실시예 1	156	39.2	52.6	6.4	91.9	98.3	0.1	1	0.3	99.8
실시예 2	308	35.6	56.4	5.8	92	97.7	0.2	1.4	0.4	99.7

실시예 3	212	19.2	68.6	9	87.8	96.8	0.6	1.6	0.4	99.6
실시예 4	110	42.1	50.6	5.8	92.7	98.5	0.4	0.66	0.17	99.8
실시예 5	254	60.4	31.9	6.7	92.3	98.9	0.03	0.7	0.2	99.8
실시예 6	44	42.4	49.9	5.4	92.3	97.7	0.8	0.9	0.2	99.6
비교예 1 ^a	4	11.2	68.8	-	80.7	-	0.5	4.5	-	-
비교예 2	162	49.5	40.5	5.9	90	95.9	1.6	1.5	0.3	99.3

비교예 1^a = 45°C / 45 bar,
 Cr(acac)³ / [cat] = 0.014 mM / Al/Cr = 1200 (MMAO) / 60°C / 60 bar / 15 min

상기 표 1을 참조하면, 본원 발명의 실시예의 경우, 비교예에 비해, HAO(higher alpha olefin)의 선택도가 향상된 것을 확인할 수 있으며, 또한, 고형 알파-올레핀인 PE Wax의 함량이 감소한 것을 확인할 수 있다.

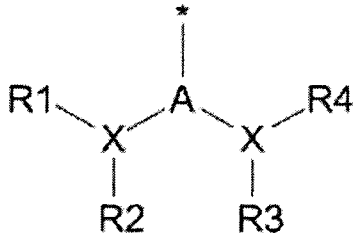
- 5 즉, 본원 발명에서와 같이, 특정 구조를 가진 리간드 화합물의 다이포스핀 그룹에 별도의 치환기로 치환된 아릴기를 포함시킬 경우에는 올리고머화 반응에서 알파-올레핀(1-헥센 및 1-옥텐)에 대한 선택도를 향상시킬 수 있고, 바람직하지 않은 이성질체 형태의 알파-올레핀 및 고형 알파-올레핀인 PE Wax의 양을 저감시킬 수 있는 것을 확인할 수 있다.

【청구범위】

【청구항 1】

분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 그룹을 하나 이상 포함하는 리간드 화합물:

5 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

*은 상기 화학식 1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,

A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,

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

R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

15

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

20 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설파닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기인, 리간드 화합물.

【청구항 3】

25 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R1 내지 R4는, 각각 독립적으로, 총 탄소수 6 내지 20의 페닐기이며;

X 연결 부위에 대해 메타(meta) 위치 중 어느 하나만이, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설파닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종의 치환기로 치환되거나 결합된, 리간드 화합물.

5

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 R1 내지 R4는, 각각 독립적으로, 총 탄소수 6 내지 20의 페닐기이며;

10

X 연결 부위에 대해 메타(meta) 및 파라(para) 위치 중 둘 이상이, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬설파닐기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 결합된, 리간드 화합물.

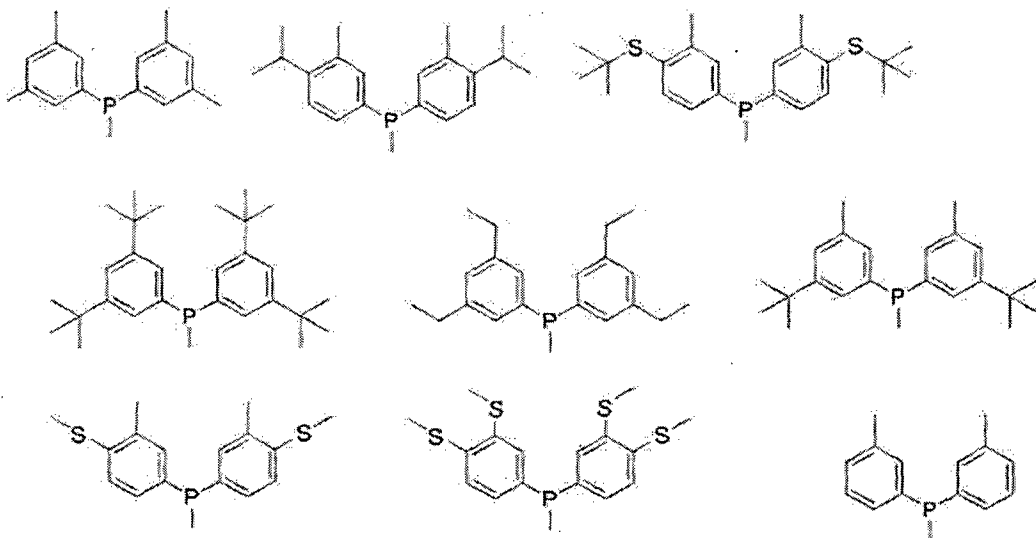
15

【청구항 5】

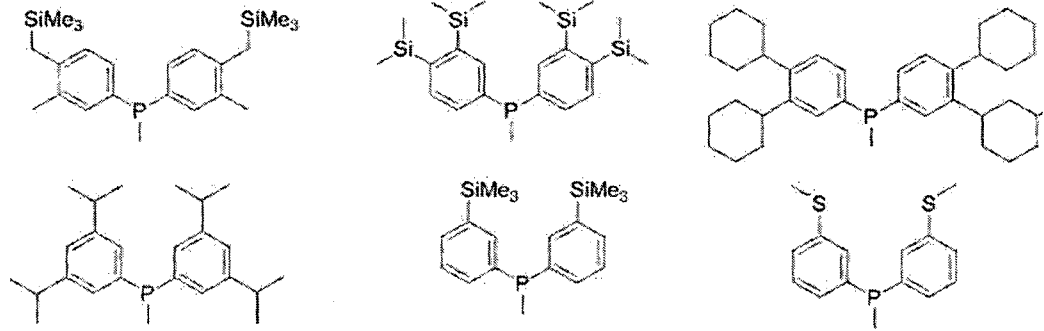
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 X는 인(P)이고, A는 질소(N)이며,

상기 화학식 1의 (R¹)(R²)X- 및 (R³)(R⁴)X-로 표시되는 잔기(Moiety)는 각각 하기 구조식들로 표시되는, 리간드 화합물:



20



【청구항 6】

제1항 내지 제5항의 리간드 화합물 및 크롬(Cr)을 포함하는, 유기 크롬
5 화합물.

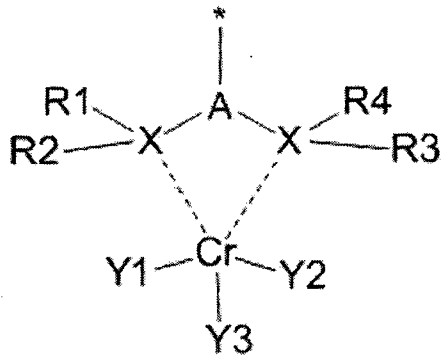
【청구항 7】

제6항에 있어서,

하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹을 포함하는, 유기 크롬 화합물:

10

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

*은 상기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,

A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,

15

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

R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설파닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;

Cr은 크롬이고,

Y1 내지 Y3는 각각 독립적으로, 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌이다.

5 【청구항 8】

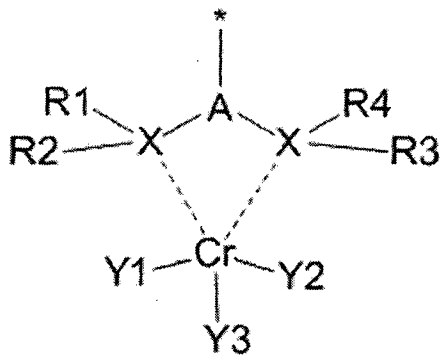
i) 크롬 소스, 제1항 내지 제5항의 리간드 화합물, 및 조촉매를 포함하거나;

또는

ii) 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹을 포함하는 유기 크롬 화합물, 및

10 조촉매를 포함하는, 올레핀 올리고머화 용 촉매 시스템:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

*은 상기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이 라디칼임을 의미하고,

15 A는 붕소(B), 질소(N), 인(P) 또는 안티몬(Sb)이고,

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

R1 내지 R4는, 각각 독립적으로;

메타 또는 파라 위치에 선택적으로, 알킬기, 알콕시, 알킬설펜닐기, 및 알킬실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기가 치환되거나

20 결합된, 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;

Cr은 크롬이고,

Y1 내지 Y3는 각각 독립적으로, 할로젠, 수소, 탄소수 1 내지 10의 하이드로카빌, 또는 탄소수 1 내지 10의 헤테로하이드로카빌이다.

【청구항 9】

제8항에 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 이상을 포함하는, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

10 【청구항 10】

제8항에 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 aluminium dichloride), 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane), 및 개질된 메틸알루미늄옥산(modified methylaluminumoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 올레핀 올리고머화용 촉매 시스템.

20

【청구항 11】

제8항에 있어서,

에틸렌의 4량화 반응용 촉매 시스템.

25 【청구항 12】

제8항에 따른 촉매 시스템의 존재 하에, 올레핀의 올리고머화 반응을 진행하여, 알파-올레핀을 형성하는 단계를 포함하는, 올레핀의 올리고머화 방법.

【청구항 13】

30 제8항에 따른 촉매 시스템의 존재 하에, 에틸렌의 4량화 반응을

진행하여, 1-옥텐을 형성하는 단계를 포함하는, 1-옥텐의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 9/28(2006.01)i, C07F 9/655(2006.01)i, C07F 9/90(2006.01)i, C07F 11/00(2006.01)i, C08F 4/69(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)

C07F 9/28; C07C 11/02; C07C 2/32; C08F 4/00; B01J 31/24; B01J 31/12; C07C 2/36; C07C 11/00; C07F 9/655; C07F 9/90; C07F 11/00; C08F 4/69

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: ligand compound, organic chromium, olefin oligomerization, alkyl group, alkoxy group, alkylsulfonyl group

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0310025 A1 (WANG, Gang et al.) 06 December 2012 See abstract; paragraph [0009]; examples 1-5; claims 1-21.	1-13
A	US 2007-0232481 A1 (ZHANG, Baojun et al.) 04 October 2007 See abstract; examples 1-7; claims 1-8.	1-13
A	CN 103285926 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) 11 September 2013 See abstract; claims 1-4.	1-13
A	WO 2008-004986 A1 (NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE et al.) 10 January 2008 See abstract; claims 1-38; table 1.	1-13



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

"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

"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

07 MARCH 2016 (07.03.2016)

Date of mailing of the international search report

07 MARCH 2016 (07.03.2016)

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/KR2015/014032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0310025 A1	06/12/2012	CN 102107146 A	29/06/2011
		CN 102107146 B	16/10/2013
		EP 2520366 A1	07/11/2012
		EP 2520366 A4	03/07/2013
		JP 05-635126 B2	03/12/2014
		JP 2013-515601 A	09/05/2013
		WO 2011-079493 A1	07/07/2011
US 2007-0232481 A1	04/10/2007	CN 100443178 C	17/12/2008
		CN 101032695 A	12/09/2007
		US 7786336 B2	31/08/2010
CN 103285926 A	11/09/2013	NONE	
WO 2008-004986 A1	10/01/2008	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 9/28(2006.01)i, C07F 9/655(2006.01)i, C07F 9/90(2006.01)i, C07F 11/00(2006.01)i, C08F 4/69(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 9/28; C07C 11/02; C07C 2/32; C08F 4/00; B01J 31/24; B01J 31/12; C07C 2/36; C07C 11/00; C07F 9/655; C07F 9/90; C07F 11/00; C08F 4/69 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 화합물, 유기크롬, 올레핀 올리고머화, 알킬기, 알콕시기, 알킬셀 파닐기		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2012-0310025 A1 (GANG WANG 등) 2012.12.06 초록; 단락 [0009]; 실시예 1-5; 청구항 1-21 참조.	1-13
A	US 2007-0232481 A1 (ZHANG, BAOJUN 외 18명) 2007.10.04 초록; 실시예 1-7; 청구항 1-8 참조.	1-13
A	CN 103285926 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) 2013.09.11 초록; 청구항 1-4 참조.	1-13
A	WO 2008-004986 A1 (NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE 등) 2008.01.10 초록; 청구항 1-38; 표 1 참조.	1-13
<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 2016년 03월 07일 (07.03.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 03월 07일 (07.03.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 방성철 전화번호 +82-42-481-8697	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0310025 A1	2012/12/06	CN 102107146 A CN 102107146 B EP 2520366 A1 EP 2520366 A4 JP 05-635126 B2 JP 2013-515601 A WO 2011-079493 A1	2011/06/29 2013/10/16 2012/11/07 2013/07/03 2014/12/03 2013/05/09 2011/07/07
US 2007-0232481 A1	2007/10/04	CN 100443178 C CN 101032695 A US 7786336 B2	2008/12/17 2007/09/12 2010/08/31
CN 103285926 A	2013/09/11	없음	
WO 2008-004986 A1	2008/01/10	없음	