

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 1 월 21 일 (21.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/010177 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 4/622 (2006.01) C08F 4/76 (2006.01)
C08F 4/619 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006553
- (22) 국제출원일: 2014 년 7 월 18 일 (18.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 156-711 서울시 동작구 보라매로 5 길 51 (신대방동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태진 (KIM, Tae-jin); 305-720 대전시 유성구 유성구 가정로 65 109 동 1306 호, Daejeon (KR). 신민재 (SHIN, Min-jae); 305-720 대전시 유성구 유성구 가정로 65 109 동 202 호, Daejeon (KR). 윤승웅 (YOON, Seung-woong); 305-720 대전시 유성구 유성구 가정로 65 109 동 507 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한빛 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15 층, 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, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: CATALYST COMPOSITION, AND METHOD FOR PREPARING ALPHA-OLEFIN

(54) 발명의 명칭 : 촉매 조성물 및 알파-올레핀의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a catalyst composition containing an organic ligand compound of a specific chemical structure and a chromium compound; and a method for synthesizing an alpha-olefin by using the catalyst composition. When the catalyst composition is used, an alpha-olefin can be stably synthesized with high selectivity and reaction activity.

(57) 요약서: 본 발명은 특정 화학 구조의 유기 리간드 화합물; 및 크롬 화합물을 포함하는 촉매 조성물과 상기 촉매 조성물을 이용한 알파-올레핀 합성 방법에 관한 것으로서, 상기 촉매 조성물을 사용하면 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 알파-올레핀을 안정적으로 합성할 수 있다.



WO 2016/010177 A1

명세서

발명의 명칭: 촉매 조성물 및 알파-올레핀의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 촉매 조성물 및 알파-올레핀의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 알파-올레핀을 안정적으로 합성할 수 있는 촉매 조성물과 상기 촉매 조성물을 이용한 알파-올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래에는 1-헥센 또는 1-옥텐을 합성하기 위해서, 주로 에틸렌을 올리고머화(Oligomerization)하여 다양한 1-올레핀(1-Olefin) 혼합물을 제조한 후에 목표로 하는 1-헥센 또는 1-옥텐을 선택적으로 분리 정제하여 제조하는 방법이나, 석탄으로부터 제조된 합성가스를 이용하여 1-올레핀 혼합물을 제조하고 이로부터 1-헥센 또는 1-옥텐을 추출 분리하는 방법 등이 사용되었다.
- [3] 그러나, 종래 알려진 방법에 따르면, 상업적으로 유용한 1-헥센 또는 1-옥텐 이외에도 다양한 올레핀류가 동시에 제조되어 추가적인 분리 및 정제 과정이 필요하였으며, 이러한 분리 및 정제에 소요되는 비용으로 인하여 최종 제품의 비용이 높아지고 경제성이 낮아지는 문제점이 있었다.
- [4] 이에, 1-헥센 및 1-옥텐을 선택적으로 제조할 수 있는 촉매 기술 및 제조 기술이 개발되었으며, 현재에도 다양한 연구가 진행되고 있다.
- [5] 예를 들어, 크롬 화합물을 사용하여 에틸렌을 올리고머화 하는 방법이 알려져 있으며, 미국등록특허 제6943224호, 미국등록특허 제6924248호 및 미국등록특허 제6900152호 등의 문헌에 크롬을 포함하는 전이 금속의 배위 착물을 통하여 에틸렌을 올리고머화 하는 방법이 소개되어 있다. 또한, 미국등록특허 제6344594호에는 1-헥센 또는 1-옥텐 제조용 촉매로 TaCl₅이 개시되어 있다.
- [6] 그러나 현재까지 알려진 상업화된 촉매는 1-헥센 및 1-옥텐 선택도가 낮거나, 특정의 리간드 또는 화합물을 사용하여야 하여 생산 비용이 높거나, 촉매의 반응 안정성이 그리 높지 않은 한계가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 알파-올레핀을 안정적으로 합성할 수 있는 촉매 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 이용한 알파-올레핀 합성 방법을 제공하기 위한 것이다.

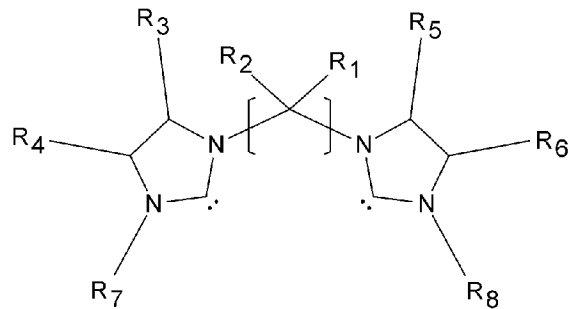
과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물 및 하기 화학식 2의 화합물로 이루어진

군에서 선택된 유기 리간드 화합물; 및 4족 내지 12족의 전이 금속을 포함하는 전이 금속 화합물;을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

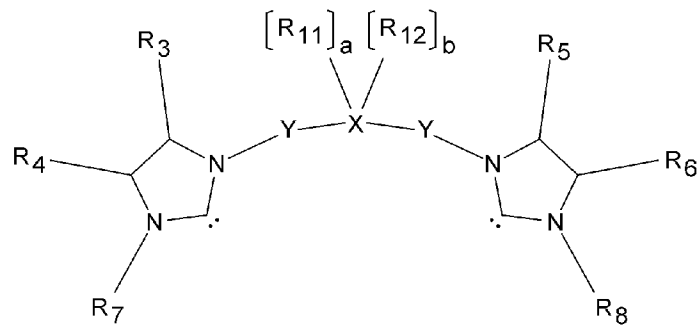
[10] [화학식1]

[11]



[12] [화학식2]

[13]



[14] 상기 화학식1 및 2에서,

[15] R_1 내지 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고,

[16] 상기 R_1 내지 R_8 중 이웃하는 2개 이상이 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[17] n 은 1 내지 20의 정수이고,

[18] 상기 X 는 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P) 및 황(S)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 원소이며,

[19] 상기 a 및 b 각각은 0 또는 1이며,

[20] R_{11} 및 R_{12} 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이며,

- [21] 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 연결되어 고리를 형성할 수 있고,
 [22] 상기 Y 및 Z는 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴렌기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬렌기이다.
 [23] 또한, 본 발명은 상기 촉매 조성물을 사용하는 알파-올레핀의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따르면, 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 알파-올레핀을 안정적으로 합성할 수 있는 촉매 조성물과 상기 촉매 조성물을 이용한 알파-올레핀 합성 방법이 제공될 수 있다.
 [25] 특히, 상기 촉매 조성물을 사용하면, 높은 선택비와 촉매 활성을 확보하면서 1-헥센 및 1-옥텐을 안정적으로 합성해낼 수 있다.

[26]

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 촉매 조성물 및 알파-올레핀의 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
 [28]
 [29] 본 명세서에서, 알킬(alkyl)은 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기이며, 알케닐(alkenyl)은 알킨(alkene)으로부터 유래한 1가의 작용기를 의미한다.
 [30] 또한, 아릴(aryl)은 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기를 의미하며, 알킬아릴기(alkylaryl)는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기가 1이상 도입된 아릴기를 의미하고, 아릴알킬기(arylakyl)는 아릴기가 1이상 도입된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 의미한다.
 [31] 또한, 시클로알킬은 시크로알케인(cycloalkane)으로부터 유래한 1가의 작용기를 의미하며, 알콕시는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기가 산소와 결합된 1가의 작용기를 의미하며, 아릴옥시(aryloxy)는 아릴기가 산소와 결합된 1가의 작용기를 의미한다.
 [32] 또한, 알킬실릴(alkysilyl) 및 아릴실릴(arylsilyl)는 각각 알킬기 및 아릴기가 결합된 실릴기를 의미한다.
 [33] 또한, 알킬렌(alkylene)은 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하며, 알케닐렌(alkenylene)은 알킨(alkene)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하며, 아릴렌(arylene)은 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하며, 알킬아릴렌기는 알킬기가 1이상 치환된 아릴렌기를 의미하며, 아릴알킬렌기는 아릴기가 1이상 치환된 알킬렌기를 의미한다.

[34]

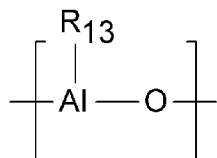
- [35] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 화합물 및 상기 화학식2의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 유기 리간드 화합물; 및 4족 내지 12족의 전이 금속을 포함하는 전이 금속 화합물;을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [36] 본 발명자들은 상기 화학식 1의 화합물 및 상기 화학식2의 화합물을 새로이 합성하였으며, 이러한 화합물을 전이 금속 화합물과 같이 사용하면 에틸렌으로부터 알파-올레핀을 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 안정적으로 합성할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [37] 특히, 상기 화학식 1의 화합물, 상기 화학식2의 화합물 또는 이들의 혼합물을 전이 금속 화합물과 같이 사용하면, 이전에 알려진 다른 전이 금속 촉매에 비하여 향상된 촉매 활성을 확보하면서도 1-헥센 및 1-옥텐을 높은 선택비로써 효율적이고 안정적으로 합성할 수 있다.
- [38] 상술한 바와 같이, 상기 일 구현예의 촉매 조성물은 에틸렌으로부터 알파-올레핀을 합성하는 반응에 사용될 수 있다. 상기 합성되는 알파-올레핀은 1-헥센 및 1-옥텐을 포함할 수 있으며, 추가적으로 기타의 알파-올레핀도 포함할 수 있다.
- [39] 상기 화학식1의 구체적인 내용은 상술한 바와 같으며, 보다 구체적으로 상기 화학식1의 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다.
- [40] 또한, 상기 화학식1의 R_7 및 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기일 수 있다.
- [41] 또한, 상기 화학식2의 구체적인 내용은 상술한 바와 같으며, 보다 구체적으로 상기 화학식2의 R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다.
- [42] 상기 화학식2의 R_7 및 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기일 수 있다.
- [43] 상기 화학식2의 X는 질소일 수 있으며, 상기 Y는 Z는 서로 같거나 다를 수 있으며 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있으며, 상기 a는 1이고, b는 0일 수 있다.
- [44] 또한, 상기 화학식 2의 R_{11} 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기일 수 있다.
- [45] 상기 일 구현예의 촉매 조성물에서, 상기 유기 리간드 화합물과 전이 금속

화합물을 배위 결합을 형성할 수 있으며, 구체적으로 상기 화학식1의 화합물 또는 화학식2의 화합물의 비공유 전자쌍과 상기 전이 금속 화합물의 전이 금속이 배위 결합을 형성할 수 있다.

- [46] 상기 전이 금속 화합물은 4족 내지 12족의 전이 금속을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 전이 금속 자체가거나 상기 전이 금속을 포함하는 유기 화합물일 수 있다.
- [47] 상기 전이 금속 화합물은 크롬 화합물을 포함할 수 있다.
- [48] 상기 크롬 화합물은 크롬 금속이거나 또는 크롬을 포함하는 유기 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 크롬 화합물은 크롬, 크롬(III)아세틸아세토노에이트, 삼염화크롬 트리스테트라하이트로푸란, 크롬(III)2-에틸헥사노에이트 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [49] 한편, 상기 촉매 조성물은 상기 전이 금속 화합물 1몰 대비 상기 유기 리간드 화합물 0.5몰 내지 2.0몰, 바람직하게는 0.8몰 내지 1.2몰을 포함할 수 있다.
- [50] 상기 전이 금속 화합물에 비하여 상기 유기 리간드 화합물의 함량이 너무 작으면 상기 촉매 조성물의 반응 활성 사이트가 충분히 형성되지 않거나 촉매의 활성이 저하될 수 있고 합성되는 알파-올레핀에 대한 선택도 등이 저하될 수 있다. 또한, 상기 전이 금속 화합물에 비하여 상기 유기 리간드 화합물의 함량이 너무 많으면, 상기 촉매 조성물의 반응 활성 사이트가 충분히 외부로 노출되지 않을 수 있으며, 이에 따라 촉매의 활성이나 합성되는 알파-올레핀에 대한 선택도 등이 오히려 저하될 수 있다.
- [51] 한편, 상기 촉매 조성물은 조촉매를 더 포함할 수 있다. 그리고, 이러한 조촉매의 구체적인 예로는 하기 화학식 11의 화합물, 화학식12의 화합물, 화학식 13의 화합물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[52] [화학식11]

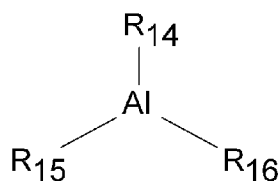
[53]



[54] 상기 화학식11에서, R₁₃는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, r은 1 내지 70의 정수일 수 있다.

[55] [화학식12]

[56]



- [57] 상기 화학식12에서, R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 할로젠이고, 상기 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.
- [58] [화학식 13]
- [59] $[L-H]^+[Z(E)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(E)_4]^-$
- [60] 상기 화학식 11에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, $[L-H]^+$ 또는 $[L]^+$ 는 브론스테드 산이며, H는 수소 원자이고, Z는 13족 원소이고,
- [61] E는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 및 페녹시 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 및 페녹시 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.
- [62] 상기 화학식 11 또는 12의 화합물은 반응물 중 촉매에 독으로 작용하는 불순물을 제거하는 스캐빈저(scavenger)의 역할을 하거나, 전이금속 화합물의 중심금속을 양이온화 또는 활성화하여 에틸렌이 중심금속에 반응이 잘 되도록 하는 역할을 할 수 있다.
- [63] 상기 촉매 조성물에 있어서, 상기 전이 금속 화합물의 몰수: 상기 화학식11 또는 12의 화합물의 몰수는 1:1 내지 1:5,000, 바람직하게는 1:10 내지 1:1,000, 더욱 바람직하게는 1:20 내지 1:500일 수 있다. 상기 몰비가 1:1미만인 경우에는 상기 조촉매의 첨가의 효과가 미미하고, 1:5,000을 초과하는 경우에는 반응에 참여하지 못하고 잔류하는 과량의 알킬기 등이 오히려 촉매 반응을 저해하여 촉매독으로 작용할 수 있으며, 이에 따라 부반응이 진행되어 과량의 알루미늄 또는 붕소가 중합체에 잔류하게 되는 문제가 발생할 수 있다.
- [64] 상기 화학식11의 화합물은 선상(Chain), 환상(Cyclic) 또는 그물(Network) 구조를 가질 수 있고, 그 구체적인 예로 메틸알루미늄옥산(Methylaluminumoxane), 에틸 알루미늄옥산(Ethylaluminumoxane), 부틸알루미늄옥산(Butylaluminumoxane), 헥실알루미늄옥산(Hexylaluminumoxane), 옥틸알루미늄옥산(Octylaluminumoxane), 데실알루미늄옥산(Decylaluminumoxane) 등을 들 수 있다.
- [65] 상기 화학식12의 화합물의 구체적인 예로는 예로는 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum), 트리에틸알루미늄(Triethylaluminum), 트리부틸알루미늄(Tributylaluminum), 트리헥실 알루미늄(Trihexylaluminum), 트리오틸알루미늄(Trioctylaluminum), 트리데실알루미늄 (Tridecyl aluminum) 등의 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄 메톡사이드(Dimethylaluminum methoxide), 디에틸알루미늄 메톡사이드(Diethylaluminum methoxide), 디부틸알루미늄 메톡사이드(Dibutylaluminum methoxide) 등의 디알킬알루미늄 알콕사이드(Dialkylaluminum alkoxide); 디메틸알루미늄

클로라이드(Dimethylaluminum chloride), 디에틸알루미늄 클로라이드(Diethylaluminum chloride), 디부틸알루미늄 클로라이드(Dibutylaluminum chloride) 등의 디알킬알루미늄 할라이드(Dialkylaluminum halide); 메틸알루미늄 디메톡사이드 (Methylaluminum dimethoxide), 에틸알루미늄 디메톡사이드(Ethylaluminum dimethoxide), 부틸알루미늄 디메톡사이드(Butylaluminum dimethoxide) 등의 알킬알루미늄 디알콕사이드 (Alkylaluminum dialkoxide); 메틸알루미늄 디클로라이드(Methylaluminum dichloride), 에틸알루미늄 디클로라이드(Ethylaluminum dichloride), 부틸알루미늄 디클로라이드 (Butylaluminum dichloride) 등의 알킬알루미늄 디할라이드(Alkylaluminum dihalide)를 들 수 있다.

- [66] 상기 화학식13의 화합물은 상기 전이금속 화합물의 중심금속을 양이온화 또는 활성화하여 에틸렌이 중심금속에 반응이 잘 되도록 하는 역할을 할 수 있으며, 브론스테드 산인 양이온과 양립 가능한 비배위 결합성 음이온을 포함할 수 있다. 바람직한 음이온은 크기가 비교적 크며 준금속을 포함하는 단일 배위결합성 착화합물을 함유하는 것이다. 특히, 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 화합물이 널리 사용되고 있다. 이러한 관점에서, 단일 붕소 원자를 함유하는 배위결합성 착화합물을 포함하는 음이온을 함유한 염이 바람직하다.
- [67] 상기 촉매 조성물에 있어서, 상기 전이 금속 화합물의 몰수: 상기 화학식13의 화합물의 몰수는 1:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:4일 수 있다. 상기 몰비가 1:1미만인 경우에는 조촉매의 양이 상대적으로 적어서 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 전이 금속 촉매의 활성도가 충분하지 못할 수 있으며, 1:10을 초과하는 경우에는 전이 금속 촉매의 활성도는 증가할 수 있으나 필요 이상의 조촉매가 사용되어 생산 비용이 크게 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [68] 상기 화학식13의 화합물의 구체적인 예로는 트리메틸암모늄 테트라페닐 보레이트(Trimethylammonium tetraphenylborate), 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트 (Triethylammonium tetraphenylborate), 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트(Tripropyl ammonium tetraphenylborate), 트리부틸암모늄 테트라페닐보레이트 (Tributylammonium tetra phenylborate), 트리메틸암모늄 테트라키스 (펜타플루오로페닐) 보레이트 (Trimethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리에틸암모늄 테트라키스 (펜타플루오로페닐)보레이트 (Triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타 플루오로페닐)보레이트(Tripropylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리부틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Tributylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate), 아닐리늄 테트라페닐보레이트(Anilinium tetraphenylborate),

아닐리늄 테트라키스 (펜타 플루오로페닐)보레이트(Anilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 피리디늄테트라페닐 보레이트(Pyridinium tetraphenylborate), 피리디늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (Pyridinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 실버 테트라페닐보레이트(Silver tetra phenylborate), 실버 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Silver tetrakis(pentafluorophenyl) borate), 트리스(펜타플루오로페닐)보레인(Tris(pentafluorophenyl)borane), 트리스(2,3,5,6-테트라 플루오로페닐)보레인(Tris(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borane), 트리스(2,3,4,5-테트라페닐페닐)보레 인(Tris(2,3,4,5-tetraphenylphenyl)borane), 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인(Tris(3,4,5-triflu orophenyl)borane)을 들 수 있다.

[69]

[70] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 촉매 조성물을 사용하는 알파-올레핀의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[71]

상술한 바와 같이, 상기 화학식1의 화합물 및 상기 화학식2의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 유기 리간드 화합물; 및 4족 내지 12족의 전이 금속을 포함하는 전이 금속 화합물;을 포함하는 촉매 조성물을 사용하면, 에틸렌으로부터 알파-올레핀을 높은 선택비와 반응 활성을 가지고 안정적으로 합성할 수 있다. 특히, 상기 촉매 조성물을 사용하면, 이전에 알려진 다른 전이 금속 촉매에 비하여 향상된 촉매 활성을 확보하면서도 1-헥센 및 1-옥텐을 높은 선택비로서 효율적이고 안정적으로 합성해낼 수 있다.

[72]

상기 화학식1의 화합물, 화학식2의 화합물 및 전이 금속 화합물에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.

[73]

상술한 바와 같이, 상기 촉매 조성물을 선택적으로 조촉매를 더 포함할 수 있다.

[74]

상기 일 구현예의 알파-올레핀의 제조 방법에서는, 상기 촉매 조성물과 에틸렌을 유기 용매 상에서 반응시킴으로써 알파-올레핀을 합성할 수 있다. 구체적으로, 반응기 내에 상기 촉매 조성물, 에틸렌 및 유기 용매를 투입하여 반응을 진행하여 에틸렌을 올리고머화 하여 알파-올레핀을 합성할 수 있으며, 특히 에틸렌을 삼량화 또는 사량화 반응시킴으로써 1-헥센 및 1-옥텐을 제조할 수 있다.

[75]

상기 사용될 수 있는 유기 용매가 크게 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 정제된 탄화수소화합물 (예를 들어, 노르말헥산(n-Hexane), 노르말헵탄(n-Heptane), 시클로헥산(Cyclo hexane), 톨루엔(Toluene), 벤젠(Benzene) 등)이 사용될 수 있다.

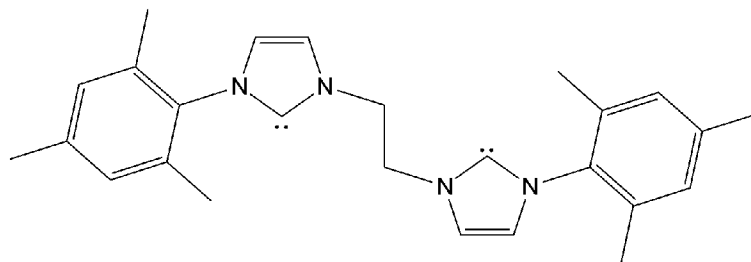
[76]

상기 일 구현예의 알파-올레핀의 제조 방법에서는, 상술한 촉매 조성물 및 유기 용매가 반응기에 동시에 또는 차례로 주입하여 혼합될 수 있으며, 전이 금속 화합물과 유기 리간드 화합물을 먼저 반응시켜 착물을 제조한 이후에 조촉매를 상기 용매에 반응시켜 제조된 촉매 용액을 반응기에 투입함으로써 반응을

진행시킬 수도 있다.

- [77] 상기 일 구현예의 알파-올레핀의 제조 방법에서, 상기 촉매의 존재 하에 에틸렌의 삼량화 또는 사량화 반응온도는 0°C 내지 200°C, 바람직하게는 20°C 내지 150°C이고, 반응압력은 1bar 내지 150bar, 바람직하게는 20bar 내지 100bar이다.
- [78]
- [79] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [80]
- [81] (1) 하기 실시예, 비교예 및 실험예에서, 모든 합성 반응은 질소(Nitrogen) 또는 아르곤(Argon) 등의 비활성 분위기(Inert Atmosphere)하에서 진행되었고, 표준 쉘렌크(Standard Schlenk) 기술과 글러브 박스(Glove Box) 기술을 이용하였다.
- [82] (2) 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 노르말헥산(n-Hexane), 노르말펜탄(n-Pentane), 디에틸에테르(Diethyl Ether), 메틸렌클로라이드(Methylene Chloride, CH₂Cl₂) 톨루엔 (toluene, C₇H₈) 등의 합성용 용매(Solvent)는 활성화된 알루미나 층(Activated Alumina Column)을 통과시켜 수분을 제거한 다음, 활성화된 분자체(Molecular Sieve 5Å, Yakuri Pure ChemicalsCo) 상에서 보관하면서 사용하였으며, 화합물의 NMR 구조 분석에 사용된 중수소치환클로로포름(Chloroform-d, CDCl₃), 중수소화벤젠(benzene-d₆, C₆D₆) 및 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide-d₆, C₂D₆S₀)는 Cambridge Isotope Laboratories사에서 구매한 후 활성화된 분자체(Molecular Sieve 5A, Yakuri Pure Chemicals Co)상에서 건조하여 사용하였다.
- [83] (3) 하기에서 사용된 모든 시약 등은 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 사용하였다.
- [84] (4) ¹H NMR은 상온에서 Bruker Avance 400 Spectrometer를 사용하여 측정하였고, NMR 스펙트럼(Spectrum)의 화학적 이동값(Chemical Shift)은 중수소화클로로포름(CDCl₃), 중수소화 벤젠(C₆D₆), 그리고 디메틸설폭사이드(C₂D₆SO)이 나타내는 화학적 이동값 δ=7.24 ppm, 7.16 ppm, 2.50 ppm 을 각각 기준으로 표시하였다.
- [85]
- [86]
- [87] <합성예: 유기 리간드 화합물의 합성>
- [88] 1. 합성예1: 1,2-[C₆H₂(CH₃)₃-imidazole]₂-C₂H₄

[89]

[90] (1) 합성예 1-1: $C_6H_2(CH_3)_3$ -imidazole 의 합성

[91] 암모니움클로라이드 (5.35 g, 100 mmol)을 증류수 20 mL에 녹인 후 물 100 mL, 1,4-디옥산 100 mL, 파라포름알데히드 (3.00 g, 100 mmol), 글리옥살 수용액 (11.5 mL, 100 mmol), 그리고 메시틸 암모니움 염 (13.2 g, 200 mmol) 혼합 용액을 교반하며 천천히 적가하였다. 상기 적가가 끝난 후, 반응액의 온도를 100 °C로 올리고 3시간 동안 환류하였다.

[92] 상기 환류 후에, 0°C로 온도를 낮추고, pH가 12 이상이 될 때까지 수산화 나트륨 수용액 (1 M)을 적가하였다. 적가가 완료된 이후, 결과물을 헥산 1500 mL로 추출하고, 무수황산 마그네슘을 이용하여 건조하였다. 용매를 회전증발기로 증발시켜 흰색 고체(S1-1) 2.71 g을 얻었다.

[93] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.50 (s), 6.98 (s), 6.92 (s), 2.35(s), 2.00 (s).

[94]

[95] (2) 합성예 1-2: $[1,2-\{C_6H_2(CH_3)_3\text{-imidazole}\}_2-C_2H_4]Br_2$

[96] 1,2-디브로모에탄 (0.94 g, 5 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 얻어진 고체(S1-1) (1.72 g, 10 mmol)를 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 상기 교반이 완료 후, 상기 반응액의 온도를 120°C로 올려준 후, 18시간동안 환류하였다. 상기 환류가 완료된 이후, 반응액의 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 여과한 후 흰색 고체 0.73 g(S1-2)를 얻었다.

[97] 1H NMR ($DMSO-d_6$): δ 9.48 (s), 8.12 (s), 7.96 (s), 7.15 (s), 4.29 (t), 3.39 (s), 2.33 (s), 2.01 (s), 1.90 (s), 1.32 (s).

[98]

[99] (3) 합성예 1-3: $1,2-[C_6H_2(CH_3)_3\text{-imidazole}]_2-C_2H_4$

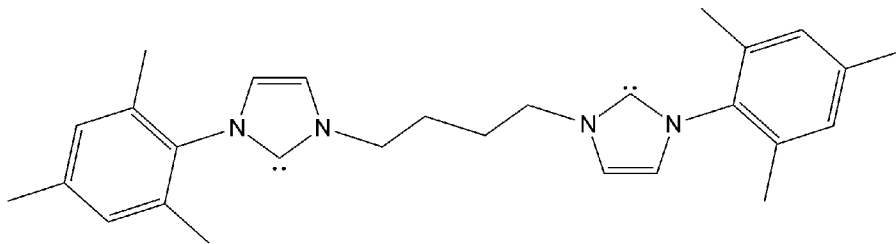
[100] 포타슘 비스트리메틸실릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)를 상기 합성예 1-2에서 얻어진 고체(S1-2)(0.72 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다. 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C에서 재결정하여 흰색 고체(S1-3) 0.58 g을 얻었다.

[101] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.32 (t), 7.21 (d), 7.19 (s), 6.49 (s), 6.29 (s), 1.14 (s)

[102]

[103] 2. 합성예 2: $1,4-[C_6H_2(CH_3)_3\text{-imidazole}]_2-C_4H_8$

[104]

[105] (1) 합성예 2-1: $[1,4\text{-}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-imidazole}\}_2\text{-C}_4\text{H}_8]\text{Br}_2$

[106] 1,4-디브로모부탄 (1.08 g, 5 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 얻어진 고체(S1-1) (1.72 g, 10 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다.

[107] 상기 반응액의 온도를 120°C로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 상기 환류 이후, 반응액의 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 여과한 후 흰색 고체(S2-1) 0.64 g을 얻었다.

[108] $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ 9.10 (s), 7.99 (s), 7.21 (s), 7.11 (s), 4.26 (t), 3.09 (s), 2.33 (m), 1.21 (m), 1.09 (m).

[109]

[110] (2) 합성예 2-2: $1,4\text{-}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-imidazole}]_2\text{-C}_4\text{H}_8$

[111] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예 2-1에서 얻어진 고체(S2-1) (0.92 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다.

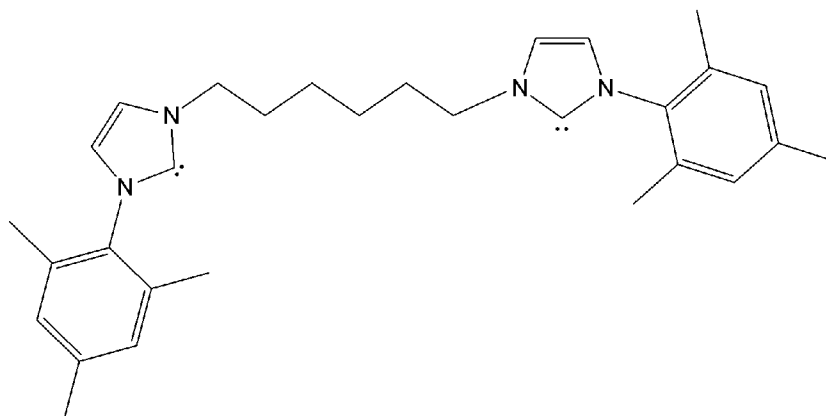
[112] 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응하였다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C에서 재결정하여 흰색 고체(S2-2) 0.28g을 얻었다.

[113] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.45 (s), 6.37 (s), 6.00 (s), 2.39(s), 2.21 (s), 1.11 (m).

[114]

[115] 3. 합성예3: $1,6\text{-}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-imidazole}]_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$

[116]

[117] (1) 합성예 3-1: $[1,6\text{-}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-imidazole}\}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}]\text{Br}_2$

[118] 1,6-디브로모헥산 (0.94 g, 5 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 얻어진 고체(S1-1) (1.72 g, 10 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 상기 반응액의 온도를 120°C로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 상기 환류 이후, 반응액의 온도를

상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 필터한 후 흰색 고체(S3-1) 0.92 g을 얻었다.

[119] $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ 9.12 (s), 8.00 (s), 7.32 (s), 7.21 (s), 4.11 (t), 3.12 (s), 2.21 (m), 2.12 (m), 1.45 (m), 1.11 (m).

[120]

[121] (2) 합성예 3-2: $1,6\text{-}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-imidazole}]_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$

[122] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예 3-1에서 얻어진 고체(S3-1) (0.88 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다.

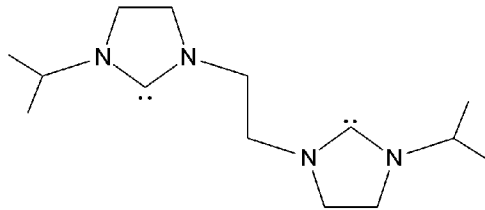
[123] 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C 에서 재결정하여 흰색 고체(S3-2) 0.45 g을 얻었다.

[124] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.32 (s), 6.21 (s), 6.12 (s), 2.61(s), 2.31 (s), 1.88 (m), 1.23 (m).

[125]

[126] 4. 합성예 4: $1,2\text{-}[\text{C}_3\text{H}_7\text{-imidazole}]_2\text{-C}_2\text{H}_4$

[127]



[128] (1) 합성예 4-1: $\text{C}_3\text{H}_7\text{-imidazole}$

[129] 암모니움클로라이드 (5.35 g, 100 mmol)을 증류수 20 mL에 녹인 후 물 100 mL, 1,4-디옥산 100 mL, 파라포름알데히드 (3.00 g, 100 mmol), 글리옥살 수용액 (11.5 mL, 100 mmol), 그리고 이소프로필 암모니움 염 (7.55 g, 200 mmol) 혼합 용액을 교반하며 천천히 적가하였다. 상기 적가가 끝난 후, 반응액의 온도를 100°C 로 올리고 3시간 동안 환류시켰다.

[130] 상기 환류 후에, 0°C 로 온도를 낮추고, pH가 12 이상이 될 때까지 수산화 나트륨 수용액 (1 M)을 적가하였다. 적가가 완료된 이후, 결과물을 헥산 1500 mL로 추출하고, 무수황산 마그네슘을 이용하여 건조하였다. 용매를 회전증발기로 증발시켜 흰색 고체(S4-1) 3.59 g을 얻었다.

[131] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.11 (s), 2.21(m), 1.77 (d).

[132]

[133] (2) 합성예 4-2: $[1,2\text{-}\{\text{C}_3\text{H}_7\text{-imidazole}\}_2\text{-C}_2\text{H}_4]\text{Br}_2$

[134] 1,4-디브로모부탄 (1.08 g, 5 mmol)과 상기 합성예 4-1에서 얻어진 고체(S4-1) (1.72 g, 10 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 혼합용액의 온도를 120°C 로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 필터한 후 흰색 고체(S4-2) 0.65 g을 얻었다.

[135] $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ 10.20(s), 9.22 (s), 4.12(t), 3.66 (s), 2.33 (m), 1.11 (d).

[136]

[137] (3) 합성예 4-3: 1,2-[C₃H₇-imidazole]₂-C₂H₄

[138] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예4-2에서 얻어진 고체(S4-2)(0.87 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다.

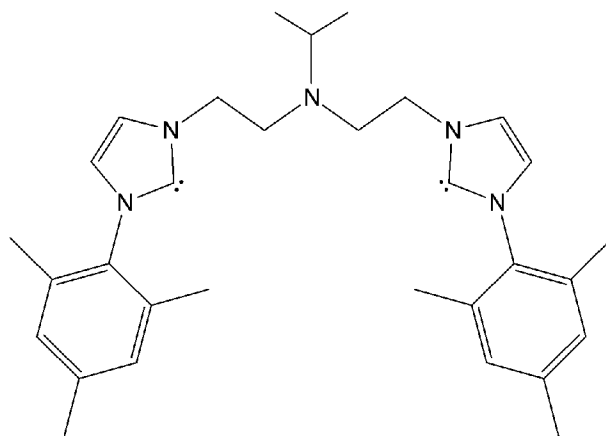
[139] 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C에서 재결정하여 흰색 고체(S4-3) 0.33 g을 얻었다.

[140] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.21 (s), 6.32 (s), 2.32 (m), 2.23 (m), 1.12 (m).

[141]

[142] 5. 합성예 5: [{C₆H₂(CH₃)₃-imidazole}-(C₂H₄)]₂-C₃H₇N

[143]



[144] (1) 합성예 5-1: Br₂[{C₆H₂(CH₃)₃-imidazole}-(C₂H₄)]₂-C₃H₇N

[145] (BrC₂H₄)₂-C₃H₇N (1.21 g, 5 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 얻어진 고체(S1-1)(1.72 g, 10 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 혼합용액의 온도를 120 °C로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 필터한 후 흰색 고체(S5-1) 0.42 g을 얻었다.

[146] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 9.22 (s), 8.12 (s), 7.34 (s), 7.12 (s), 4.33 (t), 4.22(s), 3.09 (b), 2.11 (m), 1.32 (m), 1.08 (m).

[147]

[148] (2) 합성예 5-2: [{C₆H₂(CH₃)₃-imidazole}-(C₂H₄)]₂-C₃H₇N

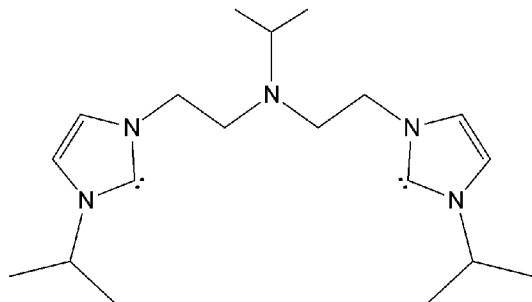
[149] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예 5-1에서 얻어진 고체(S5-1)(0.92 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다. 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C에서 재결정하여 흰색 고체(S5-2) 0.47 g을 얻었다.

[150] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 8.12 (s), 7.22 (s), 6.93 (s), 6.77 (s), 5.23 (t), 4.99 (s), 2.23(m), 1.12 (m), 0.92 (m).

[151]

[152] 6. 합성예 6: [{C₃H₇-imidazole}-(C₂H₄)]₂-C₃H₇N

[153]

[154] (1) 합성예 6-1: $\text{Br}_2[\{\text{C}_3\text{H}_7\text{-imidazole}\}-(\text{C}_2\text{H}_4)]_2-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$

[155] $(\text{BrC}_2\text{H}_4)_2-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ (1.91 g, 5 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 얻어진 고체(S1-1) (1.72 g, 10 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 혼합용액의 온도를 120°C 로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 필터한 후 흰색 고체(S6-1) 0.97 g을 얻었다.

[156] $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ 8.09 (s), 7.43 (s), 7.12 (s), 6.89 (s), 6.21 (t), 5.33 (s), 2.11 (m), 1.53 (m), 1.44 (m).

[157]

[158] (2) 합성예 6-2: $[\{\text{C}_3\text{H}_7\text{-imidazole}\}-(\text{C}_2\text{H}_4)]_2-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$

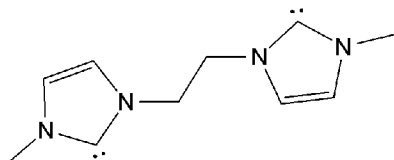
[159] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예 6-1에서 얻어진 고체(S6-1) (0.9 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다. 상기 적가가 완료된 이후에, 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과 및 농축하고 -50°C 에서 재결정하여 흰색 고체(S6-2) 0.47 g을 얻었다.

[160] $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 2) 0.47 g을 얻었다 농축하고 -50°C 상기 합성예 6-1에서 얻어진, 3.99 (t), 1.59 (m), 1.21 (m).

[161]

[162] 7. 합성예 7: 1,2- $[\text{CH}_3\text{-imidazole}]_2-\text{C}_2\text{H}_4$

[163]

[164] (1) 합성예 7-1: $\text{CH}_3\text{-imidazole}$

[165] 암모니움클로라이드 (5.35 g, 100 mmol)을 증류수 20 mL에 녹인 후 물 100 mL, 1,4-디옥산 100 mL, 파라포름알데히드 (3.00 g, 100 mmol), 글리옥살 수용액 (11.5 mL, 100 mmol), 그리고 메틸 암모니움 염 (3.4 g, 200 mmol) 혼합 용액을 극렬하게 교반하며 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후, 반응액의 온도를 100°C 로 올리고 3시간 동안 환류시켰다.

[166] 상기 환류 후에 0°C 로 온도를 낮추고, pH가 12 이상이 될 때까지 수산화 나트륨

수용액 (1 M)을 적가하였다. 적가가 완료된 이후, 결과물을 헥산 1500 mL로 추출하고, 무수황산 마그네슘을 이용하여 건조하였다. 용매를 회전증발기로 증발시켜 흰색 고체(S7-1) 5.74 g을 얻었다.

[167] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.34 (s), 7.11 (s), 0.91 (s).

[168]

[169] (2) 합성예 7-2: $[1,2\text{-[CH}_3\text{-imidazole]}_2\text{-C}_2\text{H}_4]\text{Br}_2$

[170] 1,2-디브로모에탄 (0.94 g, 5 mmol)과 상기 합성예 7-1에서 얻어진 고체(S7-1; 0.82 g, 10 mmol)를 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 혼합용액의 온도를 120°C 로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 필터한 후 흰색 고체(S7-2) 0.70 g을 얻었다.

[171] $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6): δ 9.32 (s), 7.23 (s), 7.13 (s), 7.01 (m), 4.21 (t), 3.24 (s), 2.44 (s), 2.02 (s), 1.25 (s).

[172]

[173] (3) 합성예 7-3: $1,2\text{-[CH}_3\text{-imidazole]}_2\text{-C}_2\text{H}_4$

[174] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드 (1 mL, 1 M THF solution)을 상기 합성예 7-2에서 얻어진 고체(S4-2; 0.35 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다.

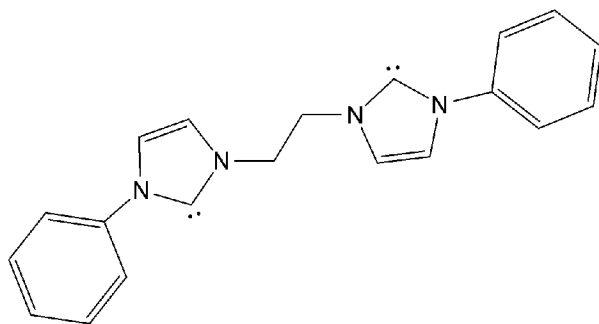
[175] 적가가 완료된 이후에, 혼합용액을 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과, 농축하고 -50°C 에서 재결정하여 흰색 고체(S7-3) 0.12 g을 얻었다.

[176] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.53 (s), 6.21 (s), 2.66 (m), 2.32 (m), 1.11 (m).

[177]

[178] 8. 합성예 8: $1,2\text{-[C}_6\text{H}_5\text{-imidazole]}_2\text{-C}_2\text{H}_4$

[179]



[180] (1) 합성예 8-1: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazole}$

[181] 암모늄클로라이드 (5.35 g, 100 mmol)를 증류수 20 mL에 녹인 후 물 100 mL, 1,4-디옥산 100 mL, 파라포름알데히드 (3.00 g, 100 mmol), 글리옥살 수용액 (11.5 mL, 100 mmol), 그리고 페닐 암모늄 염 (9.45 g, 200 mmol) 혼합 용액을 극렬하게 교반하며 천천히 적가하였다. 적가가 끝난 후, 반응액의 온도를 100°C 로 올리고 3시간 동안 환류하였다.

[182] 상기 환류 후에 0°C 로 온도를 낮춘 후 pH가 12 이상이 될 때까지 수산화 나트륨 수용액 (1 M)을 적가하였다. 적가가 완료된 이후, 결과물을 헥산 1500 mL로

추출하고, 무수황산 마그네슘을 이용하여 건조하였다. 용매를 회전증발기로 증발시켜 흰색 고체(S8-1) 3.41 g을 얻었다.

[183] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.56 (s), 7.07 (s), 2.14 (m), 1.01 (s).

[184]

[185] (2) 합성예 8-2: $[1,2\text{-}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazole}\}_2\text{-C}_2\text{H}_4]\text{Br}_2$

[186] 1,2-디브로모에탄 (0.94 g, 5 mmol)과 상기 합성예 8-1에서 얻어진 고체(S8-1; 1.94 g, 10 mmol)를 톨루엔 100 mL에 녹인 후 교반하였다. 혼합용액의 온도를 120°C 로 올려준 후 18시간동안 환류시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추고 캐놀러를 이용해 여과한 후 흰색 고체(S8-2) 0.94 g을 얻었다.

[187] $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6): δ 9.76 (s), 7.53 (s), 7.34 (s), 7.05 (m) 4.52 (t), 3.44 (s), 2.11 (s), 1.94 (s), 1.21 (s).

[188]

[189] (3) 합성예 8-3: $1,2\text{-}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazole}]_2\text{-C}_2\text{H}_4$

[190] 포타슘 비스트리메틸시릴아미드(1 mL, 1 M THF solution)를 상기 합성예 8-2에서 얻어진 고체 (S8-2; 0.48 g, 1 mmol)에 상온에서 천천히 적가하였다.

[191] 상기 적가가 완료된 이후에, 혼합용액을 상온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 이후, 캐놀러를 이용하여 여과하고 농축시켜 -50°C 에서 재결정하여 흰색 고체(S8-3) 0.16 g을 얻었다.

[192] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.78 (s), 7.37 (m), 6.55 (s), 2.25 (m), 1.92 (m), 1.02 (m).

[193]

[194] [실시예1: 삼염화트리테트라하이드로푸란크롬을 이용한 에틸렌의 올리고머화 반응]

[195] 2 L 스테레스 스틸 반응기를 질소 충전 후, 사이클로헥산을 1 L를 가하고 MAO 9.0 mmol (10 wt% in toluene, Albermale) 을 더한 후 45°C 로 온도 상승시켰다. 글로브 상자에서 50mℓ Schlenk 용기에 톨루엔 10 mL 중의 삼염화트리테트라하이드로푸란크롬 11 mg (0.030 mmol)을 취하고, 상기 합성예 1 에서 각각 얻어진 리간드를 0.030 mmol을 혼합하여 상온에서 5분 동안 교반한 후 반응기에 더했다.

[196] 압력 반응기에 에틸렌을 30 bar로 충전하고, 300 rpm의 교반 속도로 교반하였다. 한 시간 후 반응기에 에틸렌 공급을 중단하고, 교반을 멈추어 반응을 중단하고 반응기를 10°C 아래로 냉각하였다.

[197] 반응기 내 과량의 에틸렌을 방출한 후, 반응기에 함유된 액체에 10 vol% 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 재어 폴리에틸렌을 수득하였다.

[198]

[199] [실시예2~8: 삼염화트리테트라하이드로푸란크롬을 이용한 에틸렌의

올리고머화 반응]

- [200] 합성예1의 리간드 대신 각각 합성예2~8의 리간드를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 같은 방식으로 유기층 샘플, 폴리에틸렌을 수득하였다
- [201]
- [202] **[실시예9: 크롬(III)2-에틸헥사노에이트를 이용한 에틸렌의 올리고머화 반응]**
- [203] 톨루엔 10 mL 중의 삼염화트리테트라하이드로푸란크롬 11 mg (0.030 mmol) 대신 크롬(III)2-에틸헥사노에이트 14mg(0.03 mmol)을 취하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 같은 방식으로 유기층 샘플, 폴리에틸렌을 수득하였다.
- [204]
- [205] **[실시예10: 크롬(III)아세틸아세토노에이트를 이용한 에틸렌의 올리고머화 반응]**
- [206] 톨루엔 10 mL 중의 삼염화트리테트라하이드로푸란크롬 11 mg (0.030 mmol) 대신 크롬(III)아세틸아세토노에이트 10mg(0.03 mmol)을 취하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 같은 방식으로 유기층 샘플, 폴리에틸렌을 수득하였다.
- [207]
- [208] **<비교예: 에틸렌 올리고머화 촉매를 이용한 올리고머화 반응>**
- [209] 미국등록특허 제6344594호에 개시된 TaCl₅를 에틸렌 올리고머화용 촉매로 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 같은 방식으로 유기층 샘플, 폴리에틸렌을 수득하였다.
- [210]
- [211] 상기 실시예1~10 및 비교예에서 1-헥센 또는 1-옥텐의 제조 결과는 하기 표1과 같다.
- [212] 표 1

[Table 1]

촉매 활성 및 분석 결과

			촉매 활성 *	선택도 (wt%)			
	리간드	전이 금속		1-헥 센	1-옥 텐	1-데 센	폴리에 틸렌(P E)
실시예 1	합성예 1	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	1,456	21.5	77.0	-	1.4
실시예 2	합성예 2	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	1,213	24.2	74.1	-	1.7
실시예 3	합성예 3	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	936	19.4	78.3	-	2.3
실시예 4	합성예 4	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	424	21.5	76.6	-	1.9
실시예 5	합성예 5	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	562	27.2	70.1	-	2.7
실시예 6	합성예 6	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	467	32.1	65.8	-	2.1
실시예 7	합성예 7	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	512	42.7	54.3		3.0
실시예 8	합성예 8	삼염화트리테트라하이 드로푸란크롬	643	39.4	57.2		3.4
실시예 9	합성예 1	크롬(III)2-에틸헥사노에 이트	1,521	22.6	76.4		1.0
실시예 10	합성예 1	크롬(III)아세틸아세토노 에이트	1,468	26.5	72.5		1.0
비교예			350	83.3	-	13.5	3.2

[213] *촉매 활성 단위: g-(1-Hexene + 1-Octene)/mmol-Metal-h

[214]

[215] 상기 표1에 나타난 바와 같이, 실시예1 내지 10의 촉매 조성물을 사용한 경우 상대적으로 높은 촉매 활성을 나타내면서도 1-헥센 및 1-옥텐을 높은 선택비로 합성해낼 수 있었으며, 비교예의 촉매 보다 안정적인 중합 반응을 진행할 수

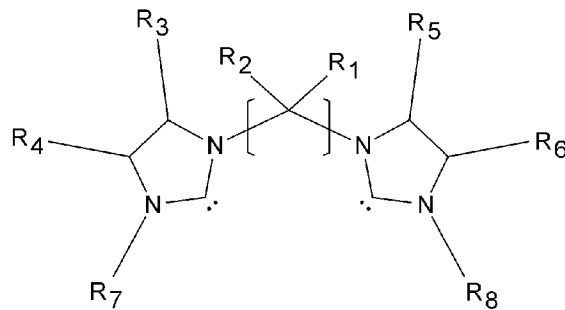
있다는 점을 확인할 수 있었다.

[216]

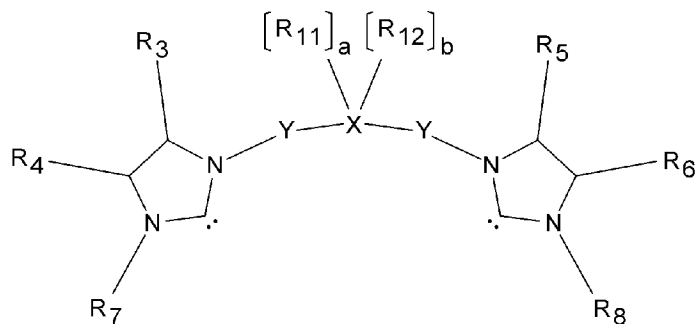
청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 화합물 및 하기 화학식2의 화합물로 이루어진 군에서 택된 유기 리간드 화합물; 및
4족 내지 12족의 전이 금속을 포함하는 전이 금속 화합물;
을 포함하는 촉매 조성물:
[화학식1]



[화학식2]



상기 화학식1 및 2에서,

R_1 내지 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이고,

상기 R_1 내지 R_8 중 이웃하는 2개 이상이 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

n 은 1 내지 20의 정수이고,

상기 X 는 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si), 인(P) 및 황(S)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 원소이며,

상기 a 및 b 각각은 0 또는 1이며,

R_{11} 및 R_{12} 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 탄소수 2 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 21의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 21의 아릴알킬, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴실릴 또는 할로젠이며,

상기 R_{11} 및 R_{12} 는 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

상기 Y 및 Z는 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴렌기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬렌기이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

에틸렌으로부터 알파-올레핀을 합성하는 반응에 사용되는 촉매 조성물.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 화학식1에서,

상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

상기 R_7 및 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 화학식2에서,

상기 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소, 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

상기 R_7 및 R_8 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이고,

상기 X는 질소이고,

상기 Y는 Z는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

상기 a는 1이고, b는 0이며,

[청구항 5]

상기 R_{11} 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

제1항에 있어서,

상기 화학식1의 화합물 또는 화학식2의 화합물의 비공유 전자쌍과 상기 전이 금속 화합물의 전이 금속이 배위 결합을 형성하는, 촉매 조성물.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물은 크롬 화합물을 포함하는, 촉매 조성물.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

상기 크롬 화합물은 크롬, 크롬(III)아세틸아세토노에이트,

삼염화크롬 트리스테트라하이드로퓨란 및

크롬(III)2-에틸헥사노에이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 촉매 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물 1몰 대비 상기 유기 리간드 화합물 0.5몰 내지 2.0몰을 포함하는, 촉매 조성물.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

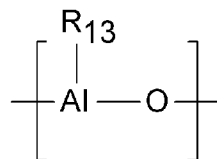
조촉매를 더 포함하는 촉매 조성물.

[청구항 10]

제9항에 있어서,

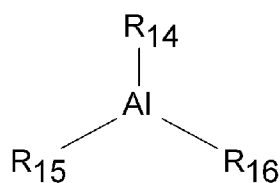
상기 조촉매는 하기 화학식 11 내지 13으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 촉매 조성물:

[화학식11]



상기 화학식11에서, R_{13} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, r은 1 내지 70의 정수이고,

[화학식12]



상기 화학식 12에서, R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 할로젠이고, 상기 R_{14} , R_{15} 및 R_{16} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

[화학식 13]

$[L-H]^+[Z(E)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(E)_4]^-$

상기 화학식 11에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고,

$[L-H]^+$ 또는 $[L]^+$ 는 브론스테드 산이며, H는 수소 원자이고,

Z는 13족 원소이고,

E는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 및 페녹시 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 및 페녹시 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[청구항 11]

에틸렌과 제1항의 촉매 조성물의 반응에 의한 알파-올레핀의 제조방법.

[청구항 12]

제10항에 있어서,

반응온도가 0 내지 200°C이고, 반응압력이 1 내지 150bar인 알파-올레핀의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006553**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 4/622(2006.01)i, C08F 4/619(2006.01)i, C08F 4/76(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 4/622; C07C 11/02; C08F 4/6592; C08F 4/649; C08F 4/64; B01J 31/12; C08F 10/02; C08F 4/619; C08F 4/76; C08F 10/00

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, transition metal, catalyst, chrome, alpha-olefin, imidazole, ethylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU, QING-XIANG et al., "Macrocyclic dinuclear silver(I) complexes based on bis (N-heterocyclic carbene) ligands: synthesis and structural studies", CrystEngComm, 2010, Vol. 12, pp. 2245-2255 (22 March 2010) See abstract; introduction; scheme 1; pages 2251-2252.	1,3-5,8-10
A		2,6-7,11-12
X	SLUIJTER, S. N. et al., "Synthesis of palladium(0) and -(II) complexes with chelating bis (N-heterocyclic carbene) ligands and their application in semihydrogenation", Dalton Trans., 2013, Vol. 42, pp. 7365-7372 (16 January 2013) See abstract; scheme 2.	1,3-5,8-10
A		2,6-7,11-12
A	KR 10-2012-0076965 A (HONAM PETROCHEMICAL CORP.) 10 July 2012 See abstract; claims 7 and 8; [chemical formula 10].	1-12
A	KR 10-2007-0104845 A (SK ENERGY CO., LTD.) 29 October 2007 See abstract; claims 1-12.	1-12
E	KR 10-2015-0002549 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 07 January 2015 See abstract; claims 1-12.	1-12



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

13 APRIL 2015 (13.04.2015)

Date of mailing of the international search report

13 APRIL 2015 (13.04.2015)

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/KR2014/006553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0076965 A	10/07/2012	KR 10-1232264 B1	12/02/2013
KR 10-2007-0104845 A	29/10/2007	CA 2649614 A1	01/11/2007
		CA 2649614 C	12/08/2014
		CN 101426818 A	06/05/2009
		CN 101426818 B	15/12/2010
		EP 2010576 A1	07/01/2009
		EP 2010576 B1	24/07/2013
		JP 05388010 B2	15/01/2014
		JP 2009-534517 A	24/09/2009
		US 2007-0249490 A1	25/10/2007
		US 7645715 B2	12/01/2010
		WO 2007-123362 A1	01/11/2007
KR 10-2015-0002549 A	07/01/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 4/622(2006.01)i, C08F 4/619(2006.01)i, C08F 4/76(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 4/622; C07C 11/02; C08F 4/6592; C08F 4/649; C08F 4/64; B01J 31/12; C08F 10/02; C08F 4/619; C08F 4/76; C08F 10/00

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, 전이금속, 촉매, 크롬, 알파-올레핀, 이미다졸, 에틸렌

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LIU, QING-XIANG et al., "Macrocyclic dinuclear silver(I) complexes based on bis(N-heterocyclic carbene) ligands: synthesis and structural studies", CrystEngComm, 2010, Vol. 12, pp. 2245-2255 (2010.03.22) 요약; Introduction; Scheme 1; 제2251-2252페이지 참조.	1,3-5,8-10
A		2,6-7,11-12
X	SLUIJTER, S. N. et al., "Synthesis of palladium(0) and -(II) complexes with chelating bis(N-heterocyclic carbene) ligands and their application in semihydrogenation", Dalton Trans., 2013, Vol. 42, pp. 7365-7372 (2013.01.16) 요약; Scheme 2 참조.	1,3-5,8-10
A		2,6-7,11-12
A	KR 10-2012-0076965 A (호남석유화학 주식회사) 2012.07.10 요약; 청구항 7 및 8; [화학식 10] 참조.	1-12
A	KR 10-2007-0104845 A (에스케이에너지 주식회사) 2007.10.29 요약; 청구항 1-12 참조.	1-12
E	KR 10-2015-0002549 A (롯데케미칼 주식회사) 2015.01.07 요약; 청구항 1-12 참조.	1-12

☐ 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

2015년 04월 13일 (13.04.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 04월 13일 (13.04.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0076965 A	2012/07/10	KR 10-1232264 B1	2013/02/12
KR 10-2007-0104845 A	2007/10/29	CA 2649614 A1	2007/11/01
		CA 2649614 C	2014/08/12
		CN 101426818 A	2009/05/06
		CN 101426818 B	2010/12/15
		EP 2010576 A1	2009/01/07
		EP 2010576 B1	2013/07/24
		JP 05388010 B2	2014/01/15
		JP 2009-534517 A	2009/09/24
		US 2007-0249490 A1	2007/10/25
		US 7645715 B2	2010/01/12
		WO 2007-123362 A1	2007/11/01
KR 10-2015-0002549 A	2015/01/07	없음	