(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 2 월 25 일 (25.02.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/034041 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 31/14 (2006.01) *C08F 4/54* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C08F 2/04* (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 10/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010872

(22) 국제출원일: 2020 년 8 월 19 일 (19.08.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0101203 2019 년 8 월 19 일 (19.08.2019) KR
10-2019-0101204 2019 년 8 월 19 일 (19.08.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

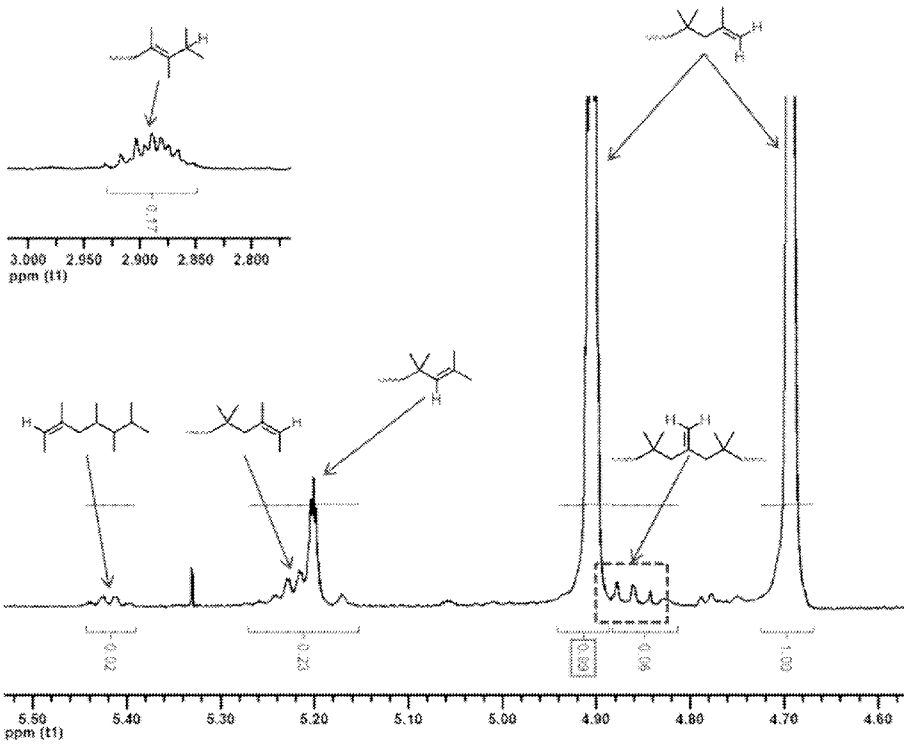
(72) 발명자: 최경신 (**CHOI, Gyeong Shin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최지현 (**CHOI, Ji Hyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김원희 (**KIM, Won Hee**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이진 (**LEE, Jin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조동현 (**JO, Dong Hyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김정식 (**KIM, Jeong Sik**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** ORGANIC BORATE-BASED CATALYST, METHOD FOR PREPARING ISOBUTENE OLIGOMER BY USING SAME, AND ISOBUTENE OLIGOMER PREPARED THEREBY

(54) **발명의 명칭:** 유기 보레이트계 촉매, 이를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법 및 이로부터 제조된 이소부텐 올리고머



(57) **Abstract:** The present invention relates to an organic borate-based catalyst comprising a hydroxyl group-containing compound, a method for preparing an isobutene oligomer by using same, and an isobutene oligomer prepared thereby.

(57) **요약서:** 본 발명은 하이드록시기 함유 화합물을 포함하는 유기 보레이트계 촉매, 이를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법 및 이로부터 제조된 이소부텐 올리고머에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/034041 A1

(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 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 유기 보레이트계 촉매, 이를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법 및 이로부터 제조된 이소부텐 올리고머

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 8월 19일자 한국 특허 출원 10-2019-0101204, 2019년 8월 19일자 한국 특허 출원 10-2019-0101203에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 하이드록시기 함유 화합물을 포함하는 유기 보레이트계 촉매, 이를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법 및 이로부터 제조된 이소부텐 올리고머에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 일반적으로 단량체를 양이온 중합하여 올리고머 또는 폴리머를 제조하는 공정에서, 성장하는 중합체 사슬은 양전하를 갖는 활성 부위를 포함한다. 예를 들어, 활성 부위는 탄소 양이온 또는 옥소늄 이온일 수 있다. 이러한 양이온 중합이 가능한 단량체의 예로는 스티렌, 이소부텐, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔 및 이의 유도체 등이 있으며, 이소부텐이 중합된 폴리이소부텐이 가장 대표적인 예이다.

[8] 폴리이소부텐은 분자량 범위에 따라 저분자량, 중분자량 및 고분자량 범위로 구분된다. 저분자량의 폴리이소부텐은 수평균 분자량 1만 이하 정도 범위로, 통상의 폴리부텐과 고반응성 폴리부텐(High Reactive Polybutene, HR-PB)의 제품군이 있다. 상기 고반응성 폴리부텐은 탄소-탄소 이중결합의 위치가 주로 폴리부텐의 말단에 위치한 것으로서, 말단의 비닐리덴 작용기(>80%)를 이용하여 기능기를 도입한 후 연료 첨가제나 엔진오일 첨가제로 사용된다. 또한, 중분자량의 폴리이소부텐은 수평균 분자량이 3만~10만 정도 범위로서, 점착체, 접착제, 실란트 및 왁스 등에 주로 사용되며, 폴리에틸렌의 리포밍제로 쓰이거나 천연고무와 합성고무에 배합하여 내노화성·내오존성 개선에 쓰일 수 있다.

[9] 상기 폴리이소부텐의 중합을 위해서 종래기술로서 BF_3와 같은 보론계 촉매를 사용하는데, 이는 독성이 있고 기체 타입으로 취급하기 어려운 문제점이 있다. 또한, 반응성과 선택성을 높이기 위해 보론-알코올 또는 보론-에테르 복합체를 만들어 사용하기도 하나, 시간이 지남에 따라 촉매의 활성도가 떨어지는 문제가 있다.

[10] 한편, 뮌헨공대의 Kuhn 교수가 연구한 용매 결착(solvent-ligated) 유기금속 촉매의 경우(Macromol. Rapid Commun., vol.20, no.10, pp.555-559), 상기 종래기술의 보론계 루이스 산 촉매와 같은 독성 성분으로 인한 제품 품질 저하 및 부식성 등의 문제는 해소되지만, 높은 전환율을 위해서는 기본적으로 반응시간이 16시간으로 길며, 반응시간이 길어지면서 생성물의 일부가 촉매와 반응하여 구조 이성화(structural isomerization)가 일어남으로써 exo-함량이 낮아지기 때문에 상기 루이스 산 촉매에 비해 경쟁력이 낮다.

[11] 상기 폴리이소부텐을 합성할 때, 고순도의 이소부텐을 원료로 사용하는 경우 중합 용매로는 메틸클로라이드(CH_3Cl) 또는 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 같은 할로겐 함유 용매를 사용한다. 이렇게 만들어진 폴리이소부텐은 연료 첨가제 또는 윤활유에 많이 사용되는데, 이 때 남아있는 할로겐이 내연기관에서 부식문제를 일으키며, 배출될 경우 환경 오염 문제 또한 일으키게 된다. 또한, 상술한 종래의 촉매를 할로겐 함유 용매에 사용할 경우, 촉매 활성을 잃어버리기 때문에 고반응성 폴리부텐을 제조하는 것이 어려웠고, 특히 극한의 중합 환경을 설정하지 않고 온화한 반응 조건에서 높은 효율로 양이온 중합 반응을 일으키는 것은 거의 불가능한 실정이었다.

[12] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 기존에 사용되어 온 촉매보다 안정성이 뛰어나 고반응성 폴리부텐을 높은 효율로 제조할 수 있는 촉매를 개발하기 위해 연구하였다.

[13]

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] (특허문헌 1) 한국 등록특허공보 제10-0486044호

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명의 목적은 하이드록시기 함유 화합물을 포함하는 신규한 유기 보레이트계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 보레이트계 촉매를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법을 제공하는 것이다.

[20] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 신규한 이소부텐 올리고머를 제공하는 것이다.

[21]

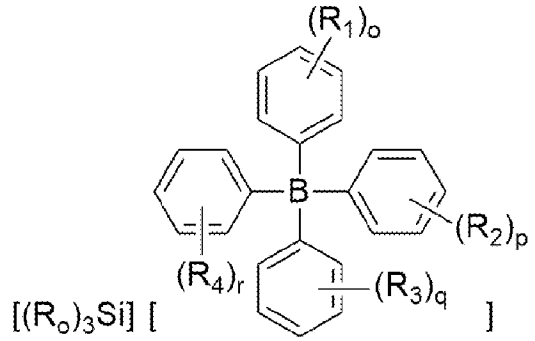
과제 해결 수단

[22] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 포함하고, 화학식 1로 표시되는 화합물의 규소 원자(Si)와 하이드록시기 함유 화합물의 산소 원자(O)가 공유 결합을 형성하고

있는 유기 보레이트계 촉매를 제공한다:

[23] [화학식 1]

[24]



[25] 상기 화학식 1에서,

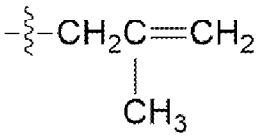
[26] R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[27] 또한, 본 발명은 상기 유기 보레이트계 촉매 존재 하에 이소부텐 단량체를 중합하는 단계;를 포함하는 이소부텐 올리고머의 제조방법을 제공한다.

[28] 또한, 본 발명은 하기 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기를 포함하고, 하기 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않으며, 수평균 분자량이 1,000 이상인 이소부텐 올리고머를 제공한다:

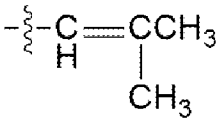
[29] [화학식 a]

[30]



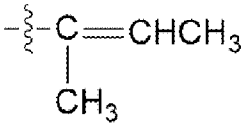
[31] [화학식 b]

[32]



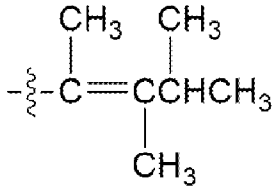
[33] [화학식 c]

[34]



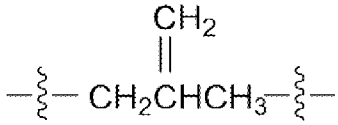
[35] [화학식 d]

[36]



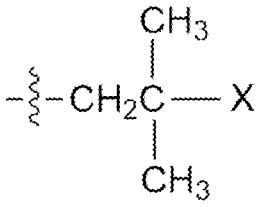
[37] [화학식 e]

[38]



[39] [화학식 f]

[40]



[41] 상기 화학식 f에서,

[42] X는 할로겐 원자이다.

[43] 또한, 본 발명은 탄화수소 용매에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 투입하고 교반하는 단계;를 포함하는 유기 보레이트계 촉매의 제조방법을 제공한다.

[44]

발명의 효과

[45] 본 발명의 신규한 유기 보레이트계 촉매는 종래 사용되던 촉매보다 안정성이 높아 올리고머 또는 폴리머의 제조에 유용하게 사용될 수 있으며, 높은 촉매 활성을 보유하여 상대적으로 사용량을 절감할 수 있으므로 경제적이며 친환경적으로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매는 양이온 중합 반응에 사용되었을 때 개시 단계에서 촉매로부터 유래한 일부 구조가 올리고머 또는 폴리머에 남게되는 문제가 발생하지 않으므로, 원하지 않는 일부 작용기가 고분자 내에 혼합되는 것을 방지하여 순도가 높은 올리고머 및 폴리고머를 효율적으로 제조할 수 있는 이점이 있다.

[46] 또한, 이를 이용할 때 할로겐 함유 용매를 사용하지 않을 경우 잔류 할로겐으로 인한 독성을 저감시켜 내연기관의 부식, 환경오염 등을 방지할 수 있으며, 온화한 반응 조건에서도 우수한 전환율로 중합 반응을 수행할 수 있다.

[47] 본 발명에서 제공하는 신규한 이소부텐 올리고머는 말단 탄소-탄소 이중결합을 높은 함량으로 포함하고 있어 반응성이 높기 때문에 상업적 이용에 유용하며, 이와 동시에 올리고머 내부에 위치하는 다양한 형태의 이중결합을 더

포함하고 있어 이소부텐 올리고머의 가공성이 향상된 특징이 있다. 또한, 이와 같은 다양한 형태의 이중결합 각각의 반응성 차이를 이용하여, 기존 물성을 유지하면서 서로 다른 기능기를 폴리머 혹은 올리고머 중간, 말단에 도입할 수 있는 장점이 있다.

[48]

도면의 간단한 설명

[49] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이소부텐 올리고머의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[50] 도 2는 본 발명의 일 비교예에 따른 이소부텐 올리고머의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[51]

발명의 실시를 위한 형태

[52] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[53] 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.

[54]

[55] <u>유기 보레이트계 촉매</u>

[56]

[57] 종래에는 양이온 중합을 위한 촉매 또는 개시제로서 알루미늄 또는 보론계의 루이스 산이 일반적으로 사용되어 왔다. 루이스 산 촉매의 예로는 AlX_3, BX_3 (X=F, Br, Cl, I) 등이 있는데, 이는 부식성이며 퀜칭 과정에서 HCl, HF 등의 할로겐 성분이 발생하고 이것이 제품에 남아서 품질 저하를 일으키는 문제점이 있다. 또한, 루이스 산 촉매는 많은 양의 촉매를 필요로 하며, 반응 후 촉매를 제거하기 위해 많은 양의 염기물(NaOH, KOH, NH_4OH 등)을 사용하고 추가로 물로 씻어주기 때문에 많은 양의 폐수를 발생시킨다.

[58] 본 발명의 유기 보레이트계 촉매는 상기와 같은 종래의 양이온 중합용 루이스 산 촉매가 갖는 여러 가지 문제점들을 해소하기 위해 개발된 신규한 촉매로서, 종래의 루이스 산 촉매와 달리 부식성이 없고, 촉매 활성이 높기 때문에 동등한 수준의 효과를 얻기 위해 필요한 촉매 사용량이 적어서 촉매 비용이 절감된다.

[59] 뿐만 아니라, 종래의 루이스 산 촉매의 경우 반응 종료 후 NaOH와 같은 염기염으로 수세를 통해 촉매 제거하면서 많은 양의 고독성 폐수가 발생하는

문제가 있는 반면, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매는 단순 필터로 촉매 제거가 가능하므로 폐수가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 종래의 루이스 산 촉매의 경우 퀜칭 과정에서 HF, HCl이 발생하고 할로겐이 제품에 남아서 품질 저하를 일으키는 문제가 있으나, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매는 이러한 문제가 해소되어 깨끗하게 고품질의 제품 생산이 가능하다.

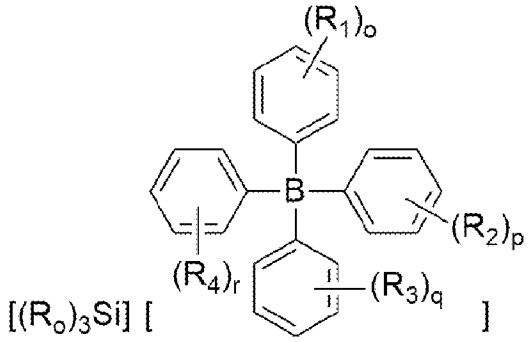
[60] 구체적으로, 본 발명의 촉매는 규소 원자(Si)와 산소 원자(O)가 공유 결합을 형성하여 복합체를 이루고 있는 구조로서, 유기 보레이트계 화합물이 단독으로 존재하는 것에 비하여 촉매 안정성이 현저히 향상되었다. 이와 같이 안정화된 촉매는 단량체를 중합하여 올리고머를 제조하는 데에 이용할 수 있으며, 특히 이소부텐 단량체를 양이온 중합하여 올리고머를 형성할 경우 exo-함량이 높아 반응성이 우수한 올리고머를 효율적으로 제조할 수 있는 특징이 있다.

[61]

[62] 본 발명의 유기 보레이트계 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 포함하고, 화학식 1로 표시되는 화합물의 규소 원자(Si)와 하이드록시기 함유 화합물의 산소 원자(O)가 공유 결합을 형성하고 있는 것을 특징으로 한다.

[63] [화학식 1]

[64]



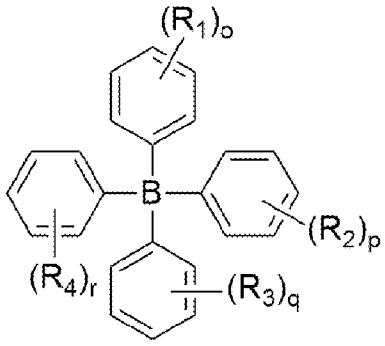
[65] 상기 화학식 1에서,

[66] R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고, 바람직하게는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기이고, 보다 바람직하게는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이고,

[67] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 바람직하게는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 보다 바람직하게는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[68] o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[69]

[70] 상기 화학식 1에 포함된 유기 보레이트인  는

구체적으로 테트라키스(페닐)보레이트,
테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트,
테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트 및 그 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는
테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트일 수 있다.

[71] 상기 "알킬기(alkyl group)"란, 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다. 구체적으로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기, 헵틸기 등이 있으나, 이들에 제한되지 않는다.

[72] 상기 "알콕시기(alkoxy group)"란 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 있으나, 이들에 제한되지 않는다.

[73] 상기 "아릴기(aryl group)"란, 환형의 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된 단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon) 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다. 단환 방향족 탄화수소로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있고, 다환 방향족 탄화수소로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 트리페닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 있으나, 이들에 제한되지 않는다.

[74] 상기 "아릴옥시기(aryloxy group)"란, 페녹시, p-토릴옥시, m-토릴옥시, 3,5-디메틸-페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시, p-tert-부틸페녹시, 3-비페닐옥시, 4-비페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시, 4-메틸-1-나프틸옥시, 5-메틸-2-나프틸옥시, 1-안트릴옥시, 2-안트릴옥시, 9-안트릴옥시,

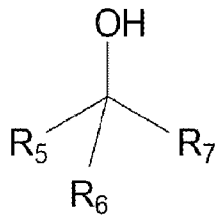
1-페난트릴옥시, 3-페난트릴옥시, 9-페난트릴옥시 등이 있으나, 이들에 제한되지 않는다.

[75]

[76] 본 발명에서, 상기 하이드록시기 함유 화합물은 물(H_2O) 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[77] [화학식 2]

[78]



[79] 상기 화학식 2에서,

[80] R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 하이드록시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

[81] 바람직하게는, 상기 하이드록시기 함유 화합물은 화학식 2로 표시되는 화합물이고, 이 때, 상기 R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기일 수 있다.

[82] 예컨대, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 1차 알코올, 2차 알코올, 3차 알코올 어느 것이라도 해당될 수 있고, 1차 알코올로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), 헵탄올(heptanol), 옥탄올(octanol), 노난올(nonanol), 데칸올(decanol) 또는 이들의 조합을 포함하고, 2차 알코올로는 프로판-2-올(propan-2-ol), 부탄-2-올(butan-2-ol), 펜탄-2-올(pentan-2-ol), 헥산-2-올(hexan-2-ol), 헵탄-2-올(heptan-2-ol), 옥탄-2-올(octan-2-ol), 노난-2-올(nonan-2-ol), 데칸-2-올(decan-2-ol), 부탄-3-올(butan-3-ol), 펜탄-3-올(pentan-3-ol), 헥산-3-올(hexan-3-ol), 헵탄-3-올(heptan-3-ol), 옥탄-3-올(octan-3-ol), 노난-3-올(nonan-3-ol), 데칸-3-올(decan-3-ol) 또는 이들의 조합을 포함하고, 3차 알코올로는 2-메틸프로판-2-올(2-methylpropan-2-ol), 2-메틸부탄-2-올(2-methylbutan-2-ol), 2-메틸펜탄-2-올(2-methylpentan-2-ol), 2-메틸헥산-2-올(2-methylhexan-2-ol), 2-메틸헵탄-2-올(2-methylheptan-2-ol),

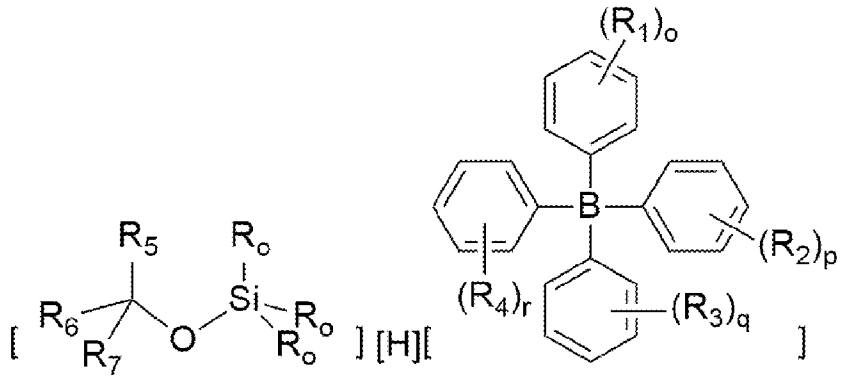
3-메틸펜탄-3-올(3-methylpentan-3-ol), 3-메틸헥산-3-올(3-methylhexan-3-ol), 3-메틸헵탄-3-올(3-methylheptan-3-ol), 3-메틸옥탄-3-올(3-methyloctan-3-ol), 2-페닐프로판-2-올(2-phenylpropan-2-ol), 2-페닐부탄-2-올(2-phenylbutan-2-ol), 2-페닐펜탄-2-올(2-phenylpentan-2-ol), 2-페닐헥산-2-올(2-phenylhexan-2-ol), 2-페닐헵탄-2-올(2-phenylheptan-2-ol), 3-페닐펜탄-3-올(3-phenylpentan-3-ol), 3-페닐헥산-3-올(3-phenylhexan-3-ol), 3-페닐헵탄-3-올(3-phenylheptan-3-ol), 3-페닐옥탄-3-올(3-phenyloctan-3-ol) 또는 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는 2-메틸프로판-2-올(2-methylpropan-2-ol), 2-페닐프로판-2-올(2-phenylpropan-2-ol) 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 화학식 b로 표시되는 화합물에 해당한다면 그 종류에 제한되지 않고 본 발명에 모두 적용가능하다.

[83]

[84] 본 발명에서, 상기 유기 보레이트계 촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[85] [화학식 3]

[86]



[87] 상기 화학식 3에서,

[88] R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고, 바람직하게는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기이고, 보다 바람직하게는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이고,

[89] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 바람직하게는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 보다 바람직하게는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[90] o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

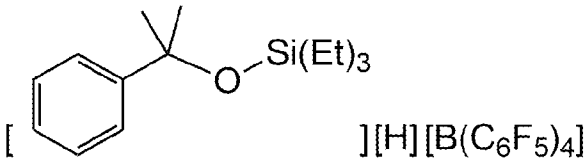
[91] R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 하이드록시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기,

탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 바람직하게는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

[92] 상기 화학식 3에서와 같이, 본 발명의 촉매는 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함된 규소 원자와 하이드록시기 함유 화합물에 포함된 산소 원자가 상호 작용을 하고 있는 구조로서, 하이드록시기의 산소-수소 결합을 활성화시키게 된다. 이렇게 활성화된 산소-수소 결합은 단량체가 존재하는 조건에서 수소 원자가 단량체와 반응을 하게 되어 탄소 양성자를 만들면서 중합이 개시된다.

[93] 예컨대, 본 발명에서 화학식 1로 표시되는 화합물이 $[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$이고 하이드록시기 함유 화합물이 2-페닐프로판-2-올일 경우, 본 발명의 촉매는 하기 구조를 가지는 화합물이다.

[94]



[95] 본 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물의 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 4일 수 있고, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 4, 1 : 0.1 내지 1 : 2, 보다 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 2일 수 있다.

[96] 본 발명의 촉매는 화학식 1로 표시되는 화합물과 하이드록시기 함유 화합물이 반응하여 복합체를 이루는 형태이기 때문에, 두 화합물의 반응 효율을 고려하여 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 각각 동일한 중량으로 사용할 수 있으나, 통상의 기술자가 적절한 비율로 조절하여 사용할 수 있다.

[97]

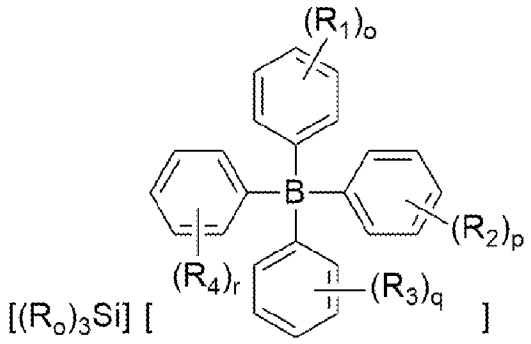
[98] <u>유기 보레이트계 촉매의 제조방법</u>

[99]

[100] 상기 유기 보레이트계 촉매의 제조방법은 탄화수소 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 투입하고 교반하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[101] [화학식 1]

[102]



[103] 화학식 1에 대한 정의는 전술한 바와 동일하다.

[104]

[105] 본 발명에서, 상기 교반에 수행되는 시간은 0.5시간 이상, 1시간 이상, 20시간 이하, 15시간 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[106] 상기 교반을 통해 탄화수소 용매 내에서 화학식 1로 표시되는 화합물과 하이드록시기 함유 화합물이 충분히 혼합됨으로써, 화학식 1로 표시되는 화합물의 규소 원자와 하이드록시기 함유 화합물의 산소 원자가 서로 공유 결합을 형성하게 되고 본 발명의 유기 보레이트계 촉매가 제조되는 것이다.

[107] 종래의 촉매는 촉매 제조 과정에서 탄소 양이온(carbocation)이 만들어지면서 중합 반응을 진행시키며, 촉매가 제조된 후 곧바로 단량체와 반응하는 것이 아닐 경우 탄소 양이온의 불안정성으로 인해 촉매가 역반응을 통해 이전 단계로 돌아가고자 하는 성질이 크게 나타나기 때문에 촉매 제조 후 일정 시간 보관하여 사용하는 것이 불가능하다.

[108] 이 경우, 촉매 제품 자체로서의 저장 안정성이 떨어질 뿐만 아니라, 촉매 활성을 나타내기 위해서는 불안정한 성질의 탄소 양이온이 형성되어야 하므로 투입하는 원료 대비 실질적으로 촉매의 역할을 수행하는 함량이 크지 않아 촉매 사용 공정의 경제성과 효율성이 저하되는 문제점이 있다.

[109] 반면, 본 발명의 촉매는 상기 교반하는 단계를 통해 규소 원자와 산소 원자가 공유 결합을 형성한 복합체 형태를 가지게 되는데, 이러한 형태는 안정성이 뛰어나므로 제조 후 일정 시간 이후에 사용해도 무방한 장점이 있다. 본 발명의 촉매를 제조한 후 수 분 내지 수 시간의 일정 시간 보관 후 사용한다면, 보관하는 동안은 전술한 바와 같이 계속해서 교반을 가할 수 있고 또는 충분히 교반하여 복합체가 형성되었다면 교반 없이 정치시켜 놓을 수 있다.

[110]

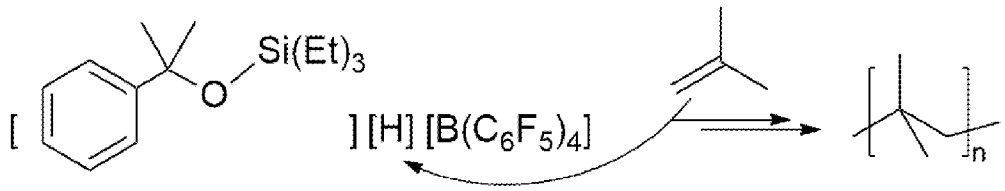
[111] 본 발명에 따른 유기 보레이트계 촉매는, 유기 보레이트계 촉매 존재 하에 단량체를 중합하는 단계;를 포함하여 올리고머 또는 폴리머를 제조하는 데에 사용될 수 있다.

[112] 상기 "올리고머(oligomer)"란 단량체가 중합되어 형성되고 수평균 분자량이 10,000 미만인 중합체를 의미한다.

[113] 상기 "폴리머(polymer)"란 단량체가 중합되어 형성되고 수평균 분자량이 10,000 이상인 중합체를 의미한다.

[114] 구체적으로, 상기 중합하는 단계는 유기 보레이트계 촉매 내 하이드록시기로부터 유래한 수소 양이온에 의해 개시될 수 있고, 예컨대, 수소 양이온에 의한 단량체 중합의 개시 반응은 하기 반응으로 진행될 수 있다.

[115]



[116] 상기 반응과 같이, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 중합 반응에 이용할 경우 단량체의 이중 결합이 수소 양이온과 반응하여 양이온 중합이 개시된다.

[117] 종래의 촉매를 사용할 경우, 전술한 것처럼 수소 양이온이 아니라 중합을 개시한 촉매 또는 별도의 반응 개시제로부터 형성된 탄소 양이온이 단량체에 결합하여 중합이 개시되며, 최종적으로 제조된 올리고머 또는 폴리머에도 촉매 또는 반응 개시제로부터 유래된 구조가 남게 되어 불필요한 말단 구조가 위치하게 된다. 반면, 본 발명의 촉매를 이용할 경우, 상술한 바와 같이 촉매 또는 반응 개시제 유래 작용기가 올리고머나 폴리머에 함유되지 않을 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 올리고머 또는 폴리머의 제조에 이용함으로써 원자는 구조의 올리고머 또는 폴리고머를 높은 순도로 제조할 수 있다.

[118] 상기 단량체는 이소부텐, 스티렌, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔, 테트라하이드로퓨란, 이의 유도체 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[119] 상기 단량체를 중합하는 단계에서, 단량체는 반응물 총 중량 기준으로 1 중량% 이상, 5 중량% 이상, 50 중량% 이하, 25 중량% 이하일 수 있다. 또한, 상기 유기 보레이트계 촉매는 반응물 총 중량 기준으로 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 1 중량% 이하, 0.025 중량% 이하일 수 있다.

[120] 상기 유기 보레이트계 촉매는 단량체 중량 기준으로 0.01 중량% 이상, 1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하일 수 있고, 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 화합물은 단량체 중량 기준으로 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이하, 0.03 중량% 이하일 수 있고, 하이드록시기 함유 화합물은 단량체 중량 기준으로 0.005 중량% 이상, 0.01 중량% 이상, 0.05 중량% 이하, 0.03 중량% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 중합은 30분 내지 120분 동안 수행할 수 있다.

[121] 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 이용하여 제조된 올리고머로서, 고반응성 폴리부텐(HR-PB, High Reactive Polybutene)의 경우 exo-함량이 50 내지 99%, 바람직하게 80 내지 99%일 수 있다. 상기 exo-함량은 탄소-탄소 이중결합이

폴리올레핀의 말단에 위치하는 경우를 나타내는 것으로, exo-함량이 높을수록 반응성이 높은 것을 의미한다.

[122] 또한, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 이용하여 제조된 올리고머는 수평균 분자량이 10,000 미만, 3,000 이하, 2,000 이하, 800 이상, 900 이상일 수 있고, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 이용하여 제조된 중분자량 이상의 폴리머는 수평균 분자량이 10,000 이상, 40,000 이상, 100,000 이하, 80,000 이하일 수 있다.

[123] 또한, 상기 올리고머 또는 폴리머의 분자량 분포는 1.5 내지 5.0일 수 있다.

[124]

[125] 상기 올리고머 또는 폴리머의 제조방법은, 단량체를 중합하는 단계 이후 유기 보레이트계 촉매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[126] 본 발명의 유기 보레이트계 촉매는 물리적으로 단순 여과하는 공정을 통해 효율적으로 제거될 수 있기 때문에, 종래의 루이스 산 촉매에 비하여 사용 및 제거가 훨씬 용이하다.

[127] 구체적으로, 단량체를 중합한 이후 유기 용매를 제거하여 유기 용매를 올리고머 또는 폴리머의 40 중량% 이하, 20 중량% 이하 또는 5 중량% 이하로 조절할 수 있다.

[128] 이어서, 유동성이 있는 올리고머 또는 폴리머의 경우 80 메쉬 이상, 100 메쉬 이상 또는 200 메쉬 이상의 유리 필터를 사용하여 불용성 물질을 필터링해 주는 단계를 수행한다. 또는 실리카, 셀라이트 또는 제올라이트 필터를 사용하여 유동성이 있는 올리고머 또는 폴리머를 통과시킴으로써 촉매를 제거할 수 있다.

[129] 한편, 유동성이 적은 올리고머 또는 폴리머의 경우 선형 알킬 용매, 예컨대 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 및 에테르 용매, 예컨대 디에틸에테르, 페트롤리움에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하여 유동성을 부여한 다음, 상기 유리 필터, 실리카, 셀라이트 또는 제올라이트 필터를 통해 필터링해주는 단계를 수행할 수 있다.

[130] 통상적으로, 생성된 올리고머 또는 폴리머를 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 디에틸에테르 또는 페트롤리움에테르 등의 유기 용매에 용해시킨 후 수세하여 유기금속 촉매를 제거한다. 그러나, 본 발명은 상기와 같은 단순 여과 단계를 통해 유기 보레이트계 촉매를 효율적으로 제거할 수 있으므로, 별도의 수세 단계를 수행하지 않을 수 있다.

[131]

[132] **이소부텐 올리고머의 제조방법**

[133]

[134] 본 발명의 이소부텐 올리고머의 제조방법은, 전술한 유기 보레이트계 촉매 존재 하에 이소부텐 단량체를 중합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[135] 상기 중합은 할로겐 비함유 용매 존재 하에서 수행되는 것일 수 있고, 또한 할로겐화 탄화수소 용매는 전혀 포함하지 않을 수 있다. 즉, 할로겐 비함유 용매를 할로겐화 탄화수소 용매와 혼합하여 사용하거나 할로겐 비함유

용매만을 단독으로 용매로 사용할 수 있다.

[136] 상기 할로겐 비함유 용매는 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 탄화수소 용매일 수 있다. 예로서, 상기 지방족 탄화수소 용매는 부탄, 펜탄, 네오 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 메틸 사이클로헥산, 헵탄 및 옥탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 방향족 탄화수소 용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[137] 상기 할로겐화 탄화수소 용매는 클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1-클로로 부탄 및 클로로 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[138] 본 발명에서 할로겐 비함유 용매 및 할로겐화 탄화수소 용매를 혼합하여 용매로서 사용할 경우, 부피비는 100:1 내지 1:2일 수 있고, 구체적으로는 100:1 내지 1:1일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[139]

[140] 본 발명에서는 전술한 바와 같이 화학식 1로 표시되는 화합물의 규소 원자와 하이드록시기 함유 화합물의 산소 원자가 공유 결합을 먼저 형성하여 안정한 촉매 시스템을 이루는 복합체를 생성한 후 이를 이소부텐 단량체와 혼합하여 중합 반응을 개시하며, 화학식 1로 표시되는 화합물과 하이드록시기 함유 화합물이 복합체를 이루지 않고 별개의 물질로 각각 이소부텐 단량체와 한꺼번에 혼합된다면 중합 반응이 제대로 수행될 수 없다.

[141] 예컨대, 상기 제조방법은 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 할로겐 비함유 용매에 용해시켜 준비하고, 이소부텐 단량체를 다른 할로겐 비함유 용매에 용해시켜 준비한 후, 두 용액을 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[142]

[143] 상기 이소부텐 단량체의 중합은 10 내지 30℃, 구체적으로는 15 내지 30℃, 보다 구체적으로는 20 내지 30℃에서 수행될 수 있다.

[144] 본 발명의 제조방법은 화학식 1로 표시되는 화합물과 하이드록시기 함유 화합물이 이룬 복합체를 촉매로서 사용하기 때문에, 할로겐 비함유 용매 하에서 중합을 수행하더라도 -30℃ 이하의 극저온이 아니라 10 내지 30℃ 정도의 온화한 반응 조건에서 중합을 수행하는 것이 가능하다. 때문에 극저온 온도를 설정하기 위해 필요한 반응 설비, 비용 등을 절감할 수 있는 이점이 있다.

[145] 본 발명에서, 상기 중합은 하기 수학식 1로 계산되는 전환율(%) 값이 80% 이상일 수 있다.

[146] [수학식 1]

[147] 전환율(%) = 이소부텐 올리고머(중량)/이소부텐 단량체(중량) × 100

[148]

[149] 본 발명의 제조방법으로 제조된 이소부텐 올리고머의 말단 탄소-탄소 이중결합의 함량은 85몰% 이상일 수 있고, 구체적으로 90몰% 이상, 또는 94몰%

이상일 수 있다. 이소부텐 올리고머의 말단에 위치하는 탄소-탄소 이중결합을 엑소-올레핀(exo-olefin)으로 지칭하기도 하며, 말단 탄소-탄소 이중결합은 올리고머의 사슬 내부를 향해 반응을 수행하는 것이 보다 용이하기 때문에, 말단 탄소-탄소 이중결합(exo-함량)은 이소부텐 올리고머의 품질을 결정하는 중요한 요인으로 작용하고 상기 함량이 높을수록 반응성이 우수한 이소부텐 올리고머임을 의미한다.

[150] 본 발명의 제조방법으로 제조된 이소부텐 올리고머의 수평균 분자량은 5,500 이하, 또는 4,000 이하, 또는 2,000 이하일 수 있고, 500 이상, 또는 750 이상, 또는 900 이상일 수 있다.

[151] 본 발명의 제조방법으로 제조된 이소부텐 올리고머의 분자량 분포는 5.0 이하일 수 있고, 구체적으로 1.5 내지 5.0일 수 있다.

[152]

[153] 상기 이소부텐 단량체의 중합은 배치식 또는 연속식 공정으로 수행될 수 있고, 중합 방법으로는 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법, 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용될 수 있다. 중합에 사용되는 반응기는 이소부텐 단량체의 중합에 사용되는 공지의 반응기를 그대로 또는 가공하여 사용할 수 있다.

[154] 상기 이소부텐 단량체의 중합에서, 이소부텐 단량체의 함량은 중합 용액 총 중량 기준으로 1 내지 50중량%, 바람직하게 5 내지 25중량%일 수 있다. 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 중합 용액 총 중량 기준으로 0.005 내지 1중량%, 바람직하게 0.01 내지 0.025중량%일 수 있다. 상기 수치범위를 충족하는 경우 중합이 효율적으로 수행될 수 있으며, 상기 수치범위보다 과량으로 투입되는 경우 원료 비용 증가에 비해 중합 효율은 크게 향상되지 않을 수 있다.

[155] 본 발명의 이소부텐 올리고머의 제조방법은, 상기 중합 후 중합 생성물을 수세하여 상기 촉매를 제거하는 단계를 별도로 수행하지 않을 수 있다. 대신에 중합 생성물을 필터링하여 용이하게 촉매를 제거할 수 있다.

[156] 상기 필터링은 다공성 물질, 예를 들어 셀라이트, 실리카 및 제올라이트, 알루미나로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 필터를 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 다공성 물질 등의 흡착 원리를 통해 촉매가 걸러지는 것으로 여겨진다. 따라서 유리 섬유 또는 미세한 기공 크기를 갖는 필터를 이용하는 경우에는 촉매 여과 효율이 저하될 수 있다.

[157] 본 발명의 이소부텐 올리고머의 제조방법은 상기 필터링 단계 후에 잔류 용매를 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 예로서, 건조온도는 30 내지 200℃, 또는 40 내지 150℃ 일 수 있으며, 진공도는 300torr 이하, 200torr 이하, 또는 100 torr 이하일 수 있다. 이로써 원하는 이소부텐 올리고머를 효율적으로 수득할 수 있다. 또한, 건조 방식은 특별히 제한되지 않으며 통상의 방식에 의할 수 있다.

[158] 또한, 본 발명의 이소부텐 올리고머의 제조방법은 상기 중합 후 상기 필터링 전에 용매를 건조시키는 단계를 별도로 수행하거나, 수행하지 않을 수 있다.

건조 단계를 수행하는 경우 건조 조건은 상기한 바와 마찬가지로 수행될 수 있으며 특별히 제한되지 않는다.

[159] 용매를 건조시키는 단계를 별도로 수행하는 경우 보다 고순도로 이소부텐 올리고머를 수득할 수 있는 이점이 있다. 다만, 본 발명에 따르면 상기한 바와 같은 단순 필터링을 통해 용이하게 촉매를 제거할 수 있으므로, 상기 중합 후 상기 필터링 전에 별도의 용매 건조 단계를 생략할 수 있어 공정이 단순화되는 이점이 있다.

[160]

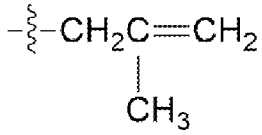
[161] 이소부텐 올리고머

[162]

[163] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 하기 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기를 포함하고, 하기 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않으며, 수평균 분자량이 1,000 이상인 것을 특징으로 한다. 이는 전술한 유기 보레이트계 촉매 존재 하에, 이소부텐 단량체를 양이온 중합하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

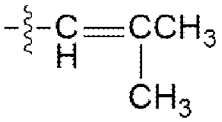
[164] [화학식 a]

[165]



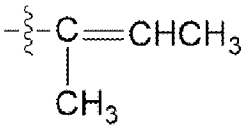
[166] [화학식 b]

[167]



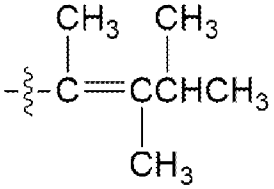
[168] [화학식 c]

[169]



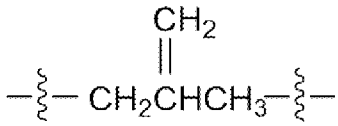
[170] [화학식 d]

[171]



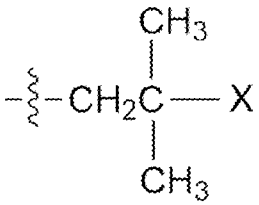
[172] [화학식 e]

[173]



[174] [화학식 f]

[175]



[176] 상기 화학식 f에서,

[177] X는 할로겐 원자이다.

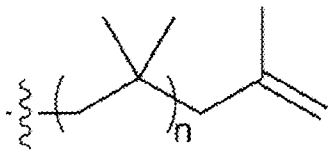
[178]

[179] 상기 화학식 a로 표시되는 작용기(이하, "exo-작용기"와 혼용함)는 이소부텐 올리고머의 말단에 위치한 탄소-탄소 이중결합, 즉 비닐리덴 이중결합을 나타내는 것으로서, 이소부텐 올리고머의 말단에 위치하는 이중결합은 다른 중합체 사슬의 내부를 향해 반응하는 것이 보다 용이하기 때문에, exo-작용기의 함량은 이소부텐 올리고머의 반응성 평가 지표로 활용될 수 있으며, 상기 함량이 높다는 것은 이소부텐 올리고머의 반응성이 우수하다는 것을 의미한다.

[180] 상기 화학식 a로 표시되는 작용기는 하기 화학식 a-1로 표시되는 작용기일 수 있다.

[181] [화학식 a-1]

[182]



[183] 상기 화학식 a-1에서,

[184] n은 1 내지 200의 정수이다.

[185]

[186] 또한, 상기 화학식 a로 표시되는 작용기의 함량은, 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 70 내지 95몰%일 수 있고, 보다 구체적으로 70 내지 90 몰%, 80 내지 95몰%, 80 내지 93몰%일 수 있다.

[187] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 상기와 같이 높은 함량으로 화학식 a로 표시되는 작용기를 포함하고 있기 때문에 반응성이 우수하여 상업적 이용에 적합하며, 후술하는 바와 같이, 화학식 a로 표시되는 작용기의 함량이 높으면서도, 동시에 올리고머 내부에 위치하는 다양한 형태의 이중결합을 포함하여 가공성도 함께 개선되었으므로, 높은 반응성 및 가공성을 모두 구현할

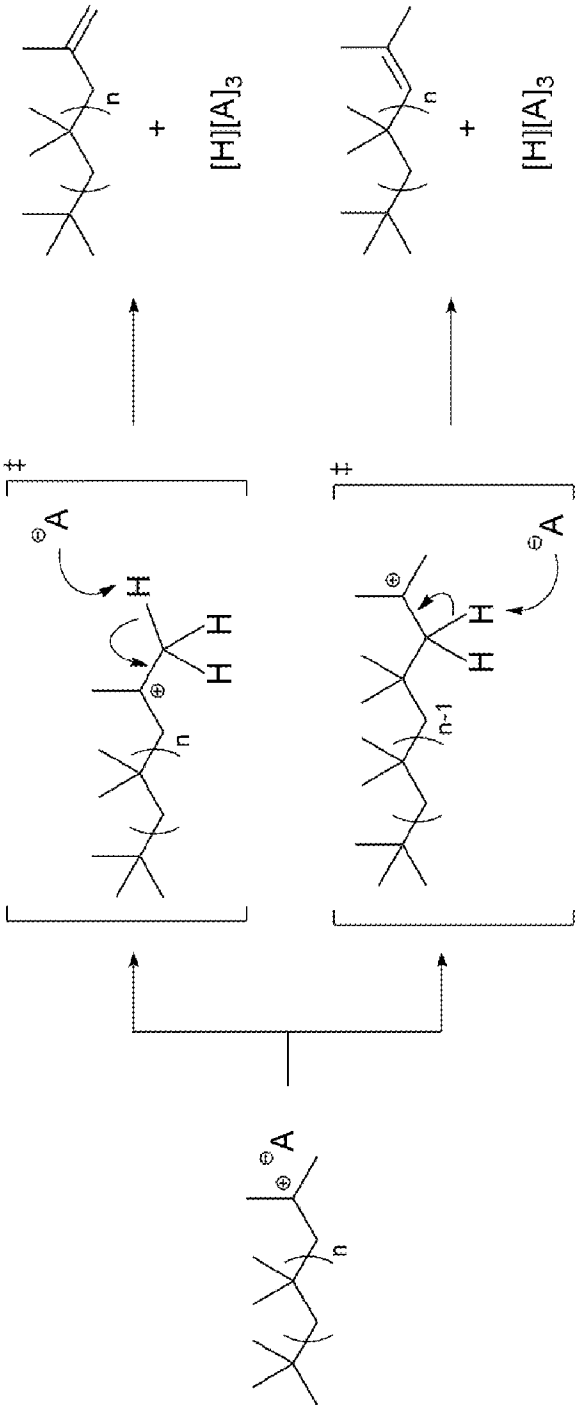
수 있다.

[188]

[189] 상기 화학식 b로 표시되는 작용기(이하, "endo-작용기"와 혼용함)는 올리고머의 말단에서 바로 인접한 위치의 탄소-탄소 결합에 존재하는 이중결합으로서, 하기 반응식 1에 예시한 바와 같이, 화학식 a로 표시되는 작용기가 형성되는 메커니즘 중에 수소 이동(proton transfer) 반응이 발생함으로써 생성될 수 있다.

[190] [반응식 1]

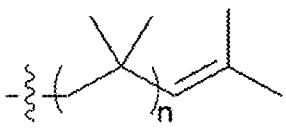
[191]



[192] 상기 화학식 b로 표시되는 작용기는 하기 화학식 b-1로 표시되는 작용기일 수 있다.

[193] [화학식 b-1]

[194]



[195] 상기 화학식 b-1에서,

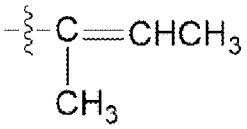
[196] n은 1 내지 200의 정수이다.

[197]

[198] 또한, 본 발명의 이소부텐 올리고머는 하기 화학식 c 내지 e로 표시되는 작용기를 모두 포함한다.

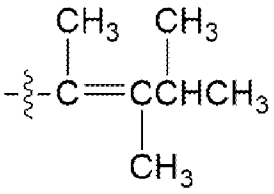
[199] [화학식 c]

[200]



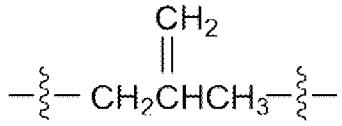
[201] [화학식 d]

[202]



[203] [화학식 e]

[204]



[205] 상기 화학식 c 내지 e로 표시되는 작용기는 이소부텐의 양이온 중합에서 이성질화 반응이 일어날 경우 형성될 수 있는 종류의 작용기들로서, 이소부텐 올리고머 합성 시 이성질화 반응이 일어난다면 모두 필연적으로 나타나게 되는 작용기들이다.

[206] 그러나, 종래 사용되어 온 올리고머는 반응성 향상을 위해 화학식 a로 표시되는 작용기, 즉 exo-작용기의 함량을 높이고자 하였으며, 이를 위해 양이온 중합 시 중합 반응의 온도를 10℃ 미만, 바람직하게는 0℃ 미만, 또는 -10℃ 미만으로 하여 중합 반응을 수행하여 왔다. 이와 같이 극저온 환경에서 제조된 올리고머는 상기 반응식 1로 표시된 경로의 반응이 주로 일어나게 되어 화학식 a 및 b로 표시되는 작용기만 확인되었고, 화학식 c 내지 e로 표시되는 작용기는 형성되지 않았다.

[207] 이와 달리, 본 발명의 올리고머는 전술한 유기 보레이트계 촉매를 사용하여 20℃ 이상의 온화한 온도 조건에서 생성된 올리고머로서, 이러한 온도 조건에서는 중합 과정에서 다양한 이성질화 반응이 나타나게 되며 따라서 화학식 c 내지 e로 표시되는 작용기를 모두 포함하는 신규한 구조를 가지는 것이다.

[208] 즉, 본 발명의 올리고머는 유기 보레이트계 촉매를 사용하여 제조됨으로써 종래 이소부텐 올리고머에 포함되어 있던 작용기 뿐만 아니라 이와 이성질체 관계에 있는 화학식 c 내지 e로 표시되는 작용기를 모두 포함하는 올리고머이며,

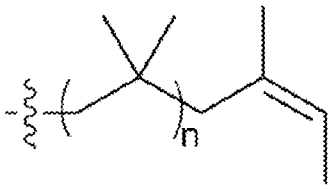
이와 동시에 말단 이중결합 또한 높은 함량으로 포함하기 때문에 높은 반응성을 가진다.

[209]

[210] 상기 화학식 c으로 표시되는 작용기는 하기 화학식 c-1로 표시되는 작용기일 수 있다.

[211] [화학식 c-1]

[212]



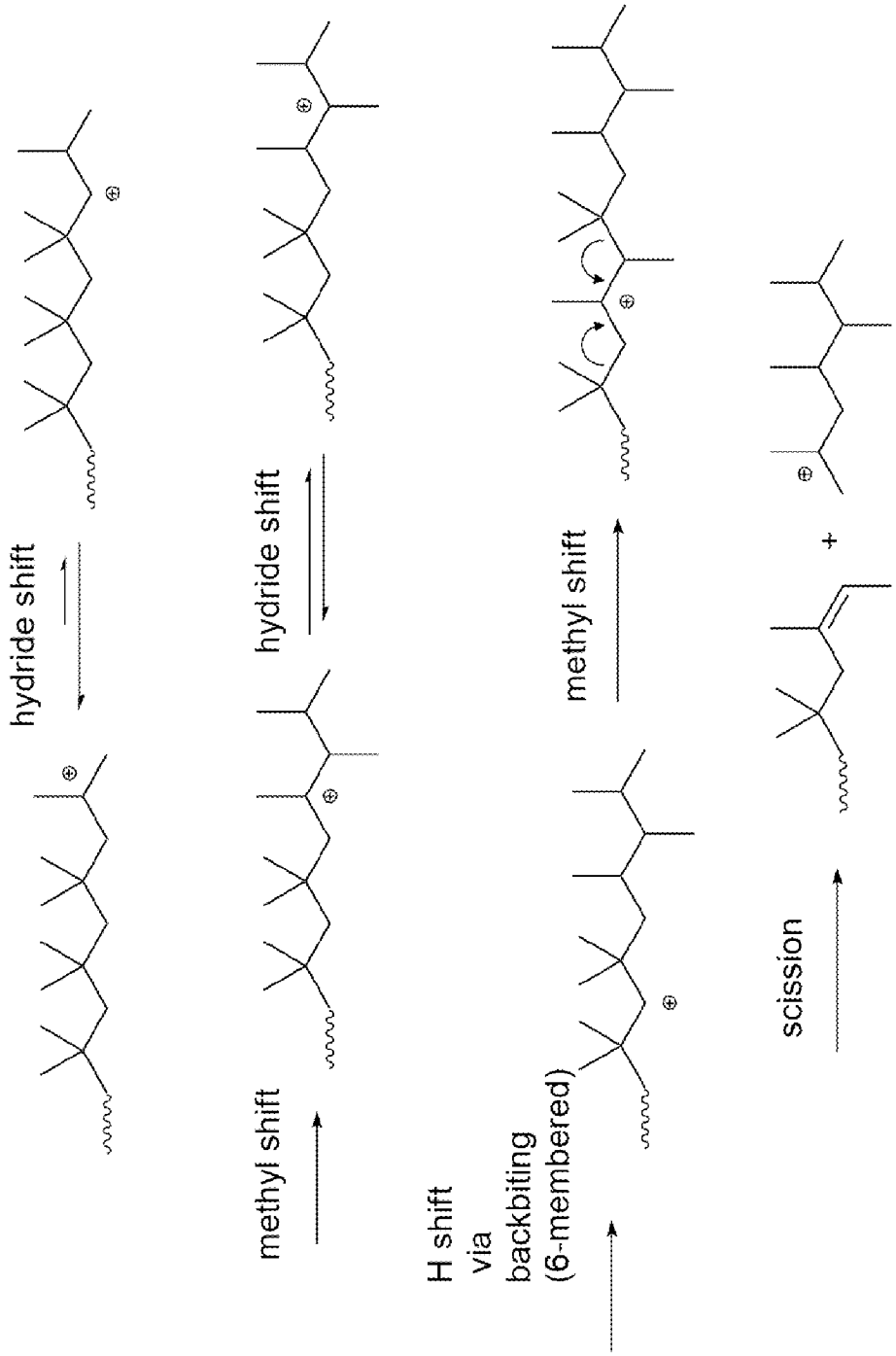
[213] 상기 화학식 c-1에서,

[214] n은 1 내지 200의 정수이다.

[215] 상기 화학식 c로 표시되는 작용기는 양이온 중합 반응에서 하기와 같이 수소 음이온 이동 및 메틸 이동을 거쳐 제조될 수 있다.

[216] [반응식 2]

[217]

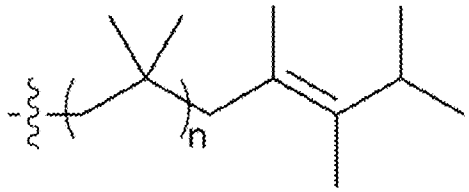


[218] 상기 화학식 b 및 c로 표시되는 작용기의 함량의 합계를 몰%로 나타내면, 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 3 내지 12 몰%, 4 내지 10 몰%일 수 있다.

[219]

[220] 상기 화학식 d로 표시되는 작용기는 하기 화학식 d-1로 표시되는 작용기일 수 있다.

[221] [화학식 d-1]

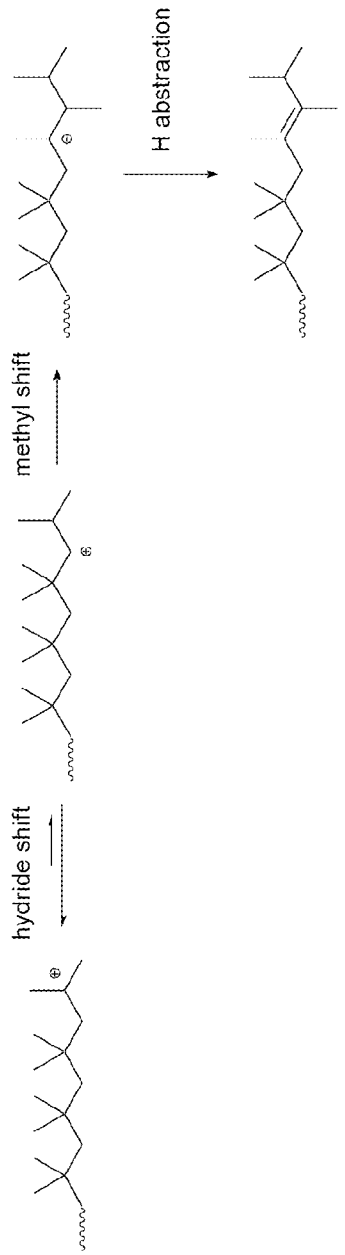
[222] 

[223] 상기 화학식 d-1에서,

[224] n은 1 내지 200의 정수이다.

[225] 상기 화학식 d로 표시되는 작용기는 양이온 중합 반응에서 하기와 같이 수소 음이온 이동 및 메틸 이동을 거쳐 제조될 수 있다.

[226] [반응식 3]

[227] 

[228] 상기 화학식 d로 표시되는 작용기의 함량은 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기

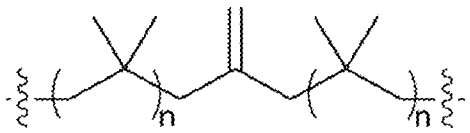
총량 기준으로 3 내지 10 몰%, 3 내지 8 몰%, 4 내지 6 몰%일 수 있다.

[229]

[230] 상기 화학식 e로 표시되는 작용기는 하기 화학식 e-1로 표시되는 작용기일 수 있다.

[231] [화학식 e-1]

[232]



[233] 상기 화학식 e-1에서,

[234] n은 1 내지 200의 정수이다.

[235]

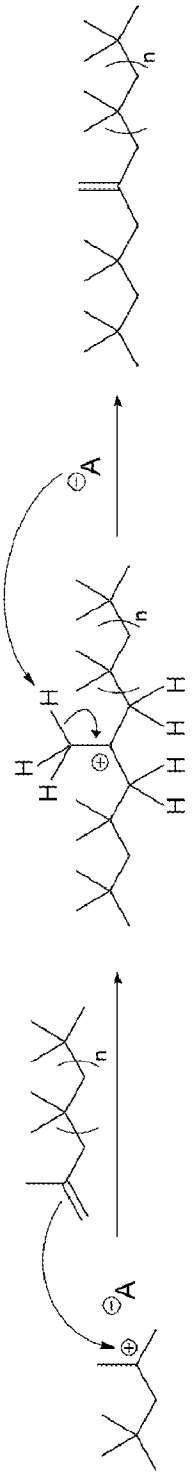
[236] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 상기 화학식 e로 표시되는 작용기와 같이 반응성이 높은 작용기를 포함하고 있으므로 올리고머 내 기능성 도입이 용이한 이점이 있다.

[237]

[238] 상기 화학식 e로 표시되는 작용기는 양이온 중합 반응에서 하기와 같은 반응을 거쳐 제조될 수 있다.

[239] [반응식 4]

[240]

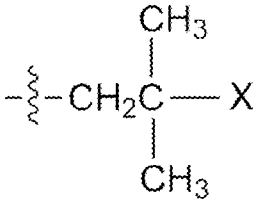


[241] 상기 화학식 e로 표시되는 작용기의 함량은 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 0.1 내지 10 몰%, 0.5 내지 10 몰%, 0.5 내지 8 몰%, 0.5 내지 6 몰%일 수 있다.

[242]

[243] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 하기 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않는다.

[244] [화학식 f]

[245] 

[246] 상기 화학식 f에서,

[247] X는 할로겐 원자이다.

[248] 상기 화학식 f로 표시되는 작용기는, 금속 할로겐화물 촉매(metal halide catalyst, MX_3, M:Al, Fe, Ga, Ti, X: F, Cl, Br, I)를 사용한 경우 반응 중 MX^4의 카운터 음이온이 존재하기 때문에 올리고머 사슬이 모두 형성된 후 종결(termination) 과정에서 탄소 양이온에 할로겐 원자 이온과 반응하면서 생기는 작용기인데, 이는 이소부텐 올리고머에 말단 이중결합을 최대한 많이 함유하여 기능기를 도입하기 위한 목적에 방해가 되며, 수세 과정에서 물에 의해 HCl 또는 HF와 같은 물질이 발생하고 이는 이소부텐 올리고머의 말단 이중결합에 하이드로할로겐화 반응으로 도입되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 이소부텐 올리고머에 기능기를 도입하여 엔진오일, 연료 첨가제 등으로 사용할 경우 연소되면서 할로겐이 포함된 유해 물질이 배출되어 환경오염을 일으키는 문제점도 나타날 수 있다.

[249] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 전술한 유기 보레이트계 촉매를 이용하여 제조된 것으로서 올리고머 내 상기 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않으며, 따라서 올리고머 내 화학식 f로 표시되는 작용기로 인해 야기되는 상기 문제점들이 나타나지 않는 우수한 특징을 가진다.

[250]

[251] 또한, 본 발명의 이소부텐 올리고머는 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기를 각각, 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로, 화학식 a로 표시되는 작용기 70 내지 90 몰%; 화학식 b 및 c로 표시되는 작용기의 합계 5 내지 10 몰%; 화학식 d로 표시되는 작용기 3 내지 10 몰%; 및 화학식 e로 표시되는 작용기 0.1 내지 10 몰% 포함할 수 있다.

[252] 상기와 같이, 본 발명의 이소부텐 올리고머는 말단 탄소-탄소 이중결합인 화학식 a의 작용기를 높은 함량으로 포함할 뿐만 아니라, 양이온 중합 과정에서 다양한 이성질화를 통해 형성된 이중결합인 화학식 b 내지 e의 작용기를 포함한다. 이와 같이 이성질화를 일으켜 다양한 이중결합을 포함하고 있음에도 불구하고, 올리고머의 말단 탄소-탄소 이중결합 함량, 즉 화학식 a로 표시되는 작용기의 함량은 여전히 높게 나타나기 때문에, 말단 이중결합에 의한 높은 반응성은 잃지 않으면서도 다양한 작용기를 포함하고 있어 가공성을 개선시킨 이점이 있다.

[253] 본 발명의 이소부텐 올리고머는 수평균 분자량이 1,000 이상, 1,100 이상일 수

있고, 분자량 분포는 1.5 내지 3.5일 수 있다.

[254] 전술한 바와 같이 본 발명의 이소부텐 올리고머는 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않는데, 화학식 f로 표시되는 작용기가 존재할 경우 이는 금속 할로겐화물 촉매로 인해 활성화되어 다시금 카운터 음이온을 발생시키고 고분자 사슬의 성장을 이어가게 되며, 따라서 금속 할로겐화물 촉매로 제조된 이소부텐 올리고머가 상기 수준의 높은 수평균 분자량을 갖기 위해서는 화학식 f로 표시되는 작용기가 포함될 수 밖에 없게 된다.

[255] 반면 본 발명에서는 금속 할로겐화물 촉매를 사용하지 않았으며 음이온부로서 벌키한 유기 보레이트를 포함하여 탄소 양이온을 안정화시킴으로써 양이온 중합 중 올리고머의 분자량을 한번에 높게 만들 수 있는 장점이 있다.

[256]

[257] <u>실시예</u>

[258] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[259]

[260] <u>촉매의 제조</u>

[261] **제조예 1**

[262] 단량체 중량 대비 $[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$ 0.01 중량% 및 2-페닐프로판-2-올 0.02 중량%를 각각 톨루엔에 용해한 후 1시간 동안 교반하였다.

[263] **제조예 2 내지 4, 비교 제조예 1 및 2**

[264] 사용 물질의 종류와 함량을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[265] [표1]

구분	화학식 1로 표시되는 화합물	이소부텐 단량체 대비 중량%	하이드록시기 함유 화합물	이소부텐 단량체 대비 중량%
제조예 1	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$	0.01 중량%	2-페닐프로판-2-올	0.02 중량%
제조예 2	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$	0.02 중량%	2-페닐프로판-2-올	0.01 중량%
제조예 3	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$	0.01 중량%	2-메틸프로판-2-올	0.01 중량%
제조예 4	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$	0.01 중량%	2-페닐프로판-2-올	0.01 중량%
비교 제조예 1	$B(C_6F_5)_3$	0.1 중량%	2-페닐프로판-2-올	0.2 중량%
비교 제조예 2	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$	0.01 중량%	-	-

[266]

[267] **촉매를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조 및 분석**

[268] **실시예 1**

[269] 컨벡션 오븐에서 잘 건조된 앤드류 유리 플라스크에 마그네틱 바를 넣어 준 다음, 진공을 걸어 1시간 정도 유지시켜 주었다. 아세톤-드라이 아이스를 이용하여 -20℃ 아이스 배스를 만들고 앤드류 유리 플라스크를 넣어 냉각시켜 주고, 20g의 이소부텐을 주입한 후 실린지를 이용하여 정제된 톨루엔을 용매로서 첨가하였다.

[270] 상기 제조예 1에서 준비한 촉매는 톨루엔에 희석하여 실린지에 담아 준비하였다. 준비된 촉매를 상기 앤드류 유리 플라스크에 첨가하고, 30℃로 설정한 배스로 옮겨 중합을 진행하였다. 반응 시간은 45분으로 하였고, 반응 종료 후 앤드류 유리 플라스크를 열어 남아있는 이소부텐을 제거한 후, 메탄올로 반응을 퀜칭하였다. 남아있는 용매를 회전증발기를 통해 제거한 후, 남아있는 중합체를 진공 하에 무게 변화가 없을 때까지 완전히 건조시켰다.

[271] **실시예 2 내지 9, 비교예 1 내지 6**

[272] 촉매, 중합 온도, 용매의 종류를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 이소부텐 올리고머를 제조하였다.

[273] **비교예 7**

[274] 제조예 2와 동일한 함량으로 $[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$ 및 2-페닐프로판-2-올을

사용하되, 이들을 혼합 및 교반하여 복합체로 제조하는 단계를 생략하고, 이소부텐 단량체에 각각 투입하여 이소부텐 올리고머를 제조하였다.

[275] [표2]

구분	촉매	온도(℃)	용매
실시예 1	제조예 1	30	톨루엔
실시예 2	제조예 1	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 3	제조예 1	30	디클로로메탄
실시예 4	제조예 2	30	톨루엔
실시예 5	제조예 2	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 6	제조예 3	30	톨루엔
실시예 7	제조예 3	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 8	제조예 4	30	톨루엔
실시예 9	제조예 4	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
비교예 1	비교 제조예 1	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
비교예 2	비교 제조예 1	30	디클로로메탄
비교예 3	비교 제조예 1	30	톨루엔
비교예 4	비교 제조예 1	30	톨루엔
비교예 5	비교 제조예 2	30	톨루엔
비교예 6	비교 제조예 2	30	디클로로메탄
비교예 7	$[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$, 2-페닐프로판-2-올	30	톨루엔

[276] **실험예 1**

[277] 상기 실시예 및 비교예의 이소부텐 올리고머를 대상으로, 전환율, exo-함량, 수평균 분자량 및 분자량 분포 값을 하기 방법에 따라 측정하여 표 3에 정리하였다.

[278] (1) 전환율(%)

[279] 건조된 이소부텐 올리고머의 무게를 측정하여 전환율을 계산하였다.

[280] (2) exo-함량

[281] 500MHz NMR(Varian社) 사용하여 ^{1}H NMR을 측정하였다. 피크의 위치에 따라 이중결합이 각기 다른 위치에 존재하는 exo-작용기, endo-작용기, tri-작용기, tetra-작용기, PIB-coupled-작용기의 존재 여부를 확인하고, 하기 수식에 따라 exo-함량(%)을 계산하였다.

[282] - exo-함량(%) = (exo-작용기 몰수/exo-작용기 몰수 + endo-작용기 몰수 +

tri-작용기 몰수 + tetra-작용기 몰수 + PIB-coupled-작용기 몰수) × 100

[283] (3) 중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 피크평균 분자량(Mp)

[284] 하기 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 조건 하에 측정하였다.

[285] - 컬럼: PL MiniMixed B × 2

[286] - 용매: THF

[287] - 유속: 0.3 ml/min

[288] - 시료농도: 2.0 mg/ml

[289] - 주입량: 10 ㎕

[290] - 컬럼온도: 40℃

[291] - Detector: Agilent RI detector

[292] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[293] - Data processing: ChemStation

[294] (4) 분자량 분포(MWD)

[295] 중량평균 분자량(Mw)/수평균 분자량(Mn)으로 계산하였다.

[296] [표3]

구분	전환율(%)	exo-함량	Mn	Mw	Mp	MWD
실시예 1	98	86	1190	2320	2030	1.90
실시예 2	95	88	1730	3930	3700	2.30
실시예 3	>99	83	1117	3602	2692	3.20
실시예 4	98	84	1194	2318	2026	1.90
실시예 5	92	84	1394	4095	3463	2.90
실시예 6	83	85	1660	3720	3550	2.20
실시예 7	92	92	1860	4230	4070	2.30
실시예 8	85	82	1220	2380	1900	1.95
실시예 9	88	84	1426	4203	3504	2.90
비교예 1	-	-	-	-	-	-
비교예 2	-	-	-	-	-	-
비교예 3	-	-	-	-	-	-
비교예 4	-	-	-	-	-	-
비교예 5	2.2	80	1648	4866	3421	2.95
비교예 6	8.6	93	5759	14662	10725	2.55
비교예 7	0.2	91	1569	4325	2944	2.76

[297] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매인 제조예 1

내지 4를 이용하여 다양한 반응 조건에서 exo-함량이 높은 이소부텐 올리고머를 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한, 반응 용매로서 DCM과 같은 할로겐화 탄화수소 용매, 톨루엔과 같은 비극성 탄화수소 용매를 사용할 수 있으며 이들을 혼합하여 사용하는 것도 가능하였다.

[298] 용매의 혼합 비율을 변경면서 실험한 실시예들을 비교해보면, 동일한 제조예 1 촉매를 사용한 실시예 1 내지 3, 동일한 제조예 2 촉매를 사용한 실시예 4 및 5, 제조예 3 촉매를 사용한 실시예 6 및 7, 제조예 4 촉매를 사용한 실시예 8 및 9를 비교하였을 때, 용매의 톨루엔 함량 증가에 따라 올리고머의 exo-함량은 증가하고 분자량 분포가 좁은 이소부텐 올리고머를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

[299] 즉, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 이용하면서 할로겐화 탄화수소 용매와 비극성 탄화수소 용매의 혼합 비율, 교반 시간 등을 적절한 조절하여 사용함으로써, 목적으로 하는 exo-함량 및 전환율을 동시에 만족시킬 수 있는 이소부텐 올리고머를 효율적으로 제조할 수 있음을 확인한 것이다.

[300] 한편, 화학식 1로 표시되는 화합물이 아닌 $B(C_6F_5)_3$와 2-페닐프로판-2-올을 혼합하여 제조한 촉매를 이용한 비교예 1 내지 4에서는, 실시예의 촉매보다 10배 많은 양을 사용하여 동일한 조건에서 양이온 중합 반응을 수행하였음에도, 모든 조건에서 양이온 중합 반응의 촉매로서의 활성을 나타내지 못하여 이소부텐 올리고머를 제조할 수 없었다. 이는 $B(C_6F_5)_3$와 2-페닐프로판-2-올은 본 발명의 유기 보레이트계 촉매와 달리 안정한 복합체를 형성하지 못하기 때문에 촉매 활성을 제대로 나타내지 못함을 보여주는 것이다.

[301] 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물만을 사용하고 하이드록시기 함유 화합물이 제외된 비교예 5 및 6의 경우, 전환율이 특히 현저히 낮아지는 것을 확인하였다.

[302] 또한, 비교예 7에서도, $[Et_3Si][B(C_6F_5)_4]$의 규소 원자와 2-페닐프로판-2-올의 산소 원자가 공유 결합을 이루지 못하고 별개의 독립된 물질로서 이소부텐 단량체의 중합에 사용되었는데, 이 경우에도 중합 반응이 거의 진행되지 못한 것을 알 수 있었다.

[303]

[304] **촉매 안정성 분석**

[305] **실시예 1-1**

[306] 본 발명에 따른 촉매의 경시 변화 안정성을 확인하기 위해, 유기 보레이트계 촉매를 제조한 후 곧바로 사용한 실시예 1의 결과와 비교하였다. 구체적으로, 유기 보레이트계 촉매를 제조하고 15시간 경과한 후 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건에서 이소부텐 올리고머를 제조하였다.

[307] **실시예 2-1, 6-1, 7-1, 비교예 3-1**

[308] 유기 보레이트계 촉매를 제조하고 15시간 경과한 후 사용한 것을 제외하고는, 각각 실시예 2, 6, 7, 비교예 3과 동일한 조건에서 이소부텐 올리고머를 제조하였다.

[309] [표4]

구분	촉매	촉매 사용(중합) 시점	온도(℃)	용매
실시예 1	제조예 1	제조 직후	30	톨루엔
실시예 1-1	제조예 1	15시간 경과 후	30	톨루엔
실시예 2	제조예 1	제조 직후	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 2-1	제조예 1	15시간 경과 후	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 6	제조예 3	제조 직후	30	톨루엔
실시예 6-1	제조예 3	15시간 경과 후	30	톨루엔
실시예 7	제조예 3	제조 직후	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
실시예 7-1	제조예 3	15시간 경과 후	30	디클로로메탄+톨루엔(1:1 v/v)
비교예 3	비교 제조예 1	제조 직후	30	톨루엔
비교예 3-1	비교 제조예 1	15시간 경과 후	30	톨루엔

[310] **실험예 2**

[311] 상기 실시예 및 비교예를 대상으로, 실험예 1과 동일한 방법으로 exo-함량, 수평균 분자량 및 분자량 분포 값을 측정하여 표 5에 정리하였다.

[312] [표5]

구분	전환율(%)	exo-함량	Mn	Mw	Mp	PDI
실시예 1	98	86	1190	2320	2030	1.9
실시예 1-1	95	89	1230	2290	2180	1.9
실시예 2	95	88	1730	3930	3700	2.3
실시예 2-1	96	84	1640	3660	3550	2.3
실시예 6	83	85	1660	3720	3550	2.2
실시예 6-1	81	87	1720	3690	3580	2.2
실시예 7	92	92	1860	4230	4070	2.3
실시예 7-1	89	87	1910	4660	4460	2.4
비교예 3	-	-	-	-	-	-
비교예 3-1	-	-	-	-	-	-

[313] 상기 결과와 같이, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 사용한 실시예들에서는, 촉매를 제조 후 15시간 경과 이후에 사용하였어도 제조 직후와 동등한 수준의 전환율이 나타나고 유사한 물성의 이소부텐 올리고머가 제조됨을 확인하였다. 즉, 본 발명의 촉매는 우수한 안정성을 가지므로 일정 시간 저장하거나 유통한 후 사용하여도 품질 저하가 발생하지 않음을 알 수 있었다.

[314]

[315] **실험예 3**

[316] 상기 실험예 1에서 500MHz NMR(Varian社) 사용하여 ^{1}H NMR을 측정한 결과로부터, 실시예 1 내지 9의 이소부텐 올리고머의 tri+endo-함량, tetra-함량, PIB-coupled-함량을 계산하였다.

[317] - tri+endo-함량(%) = (tri-작용기 몰수 + endo-작용기 몰수)/(exo-작용기 몰수 + endo-작용기 몰수 + tri-작용기 몰수 + tetra-작용기 몰수 + PIB-coupled-작용기 몰수) × 100

[318] - tetra-함량(%) = (tetra-작용기 몰수)/(exo-작용기 몰수 + endo-작용기 몰수 + tri-작용기 몰수 + tetra-작용기 몰수 + PIB-coupled-작용기 몰수) × 100

[319] - PIB-coupled-함량(%) = (PIB-coupled-작용기 몰수)/(exo-작용기 몰수 + endo-작용기 몰수 + tri-작용기 몰수 + tetra-작용기 몰수 + PIB-coupled-작용기 몰수) × 100

[320]

[321] 시판되는 물질에 이러한 작용기가 포함되어 있는지 여부를 확인하기 위해, 비교예 8로서 대림산업社의 HRPB 1300을 구매하고 비교예 9로서 대림산업社의 HRPB 2300을 구매하여, 동일하게 ^{1}H NMR을 측정 및 계산을 수행하였다.

[322] 또한, 실시예 8의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도 1에 나타내고, 비교예 8의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[323] [표6]

	exo-함량	tri+endo-함량	tetra-함량	PIB-coupled-함량	PIB-Cl-함량
실시예 1	86	8	4	2	-
실시예 2	88	7	4	1	-
실시예 3	83	10	5	2	-
실시예 4	84	9	5	2	-
실시예 5	84	9	6	1	-
실시예 6	85	8	4	3	-
실시예 7	92	4	3	<1	-
실시예 8	82	6	6	6	-
실시예 9	84	8	6	2	-
비교예 8	85	15	-	-	-
비교예 9	85	15	-	-	-

[324] 본 발명에 따른 실시예 8의 이소부텐 올리고머는 도 1에 나타낸 바와 같이 exo-작용기 및 endo-작용기의 피크 외에도 다양한 피크가 검출되었다.

[325] 구체적으로, 도 1에 표시한 바와 같이, 5.20ppm 부근에서 endo-작용기를 나타내는 피크 외에 추가적인 피크의 존재를 통해 tri-작용기의 존재를 확인하였고, 2.90ppm 부근의 피크에서 tetra-작용기의 존재를 확인하였다. 더욱이, exo-작용기의 존재를 나타내는 4.90ppm, 4.70ppm 부근의 피크 외에도, 4.80ppm과 4.90ppm 사이의 피크가 존재하는 것을 통해 PIB-coupled-작용기가 존재하는 것을 알 수 있었다.

[326] 반면, 도 2에 나타난 바와 같이 종래 상용되어온 이소부텐 올리고머의 경우, exo-작용기를 나타내는 4.90ppm 및 4.70ppm 부근의 피크, endo-작용기를 나타내는 5.20ppm 부근의 피크만이 뚜렷하게 나타나, 올리고머 내에 exo-작용기 및 endo-작용기만이 존재할 뿐, 본 발명 이소부텐 올리고머와 달리 tri-작용기, tetra-작용기, PIB-coupled-작용기 등 올리고머 내부에 위치하는 다른 이중결합은 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[327] 이와 같이, 비교예 8 및 9 등 종래 상용되던 이소부텐 올리고머의 경우 exo-작용기 및 endo-작용기만이 확인되었다. 상기 표에서 tri-작용기 및 endo 함량을 합하여 15%로 나타내었으나, 이는 NMR 스펙트럼에서 tri-작용기와 endo-작용기의 피크가 매우 인접하기 때문이고 실제로 도 2를 살펴보면 비교예에서는 tri-작용기는 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 즉, exo-함량이 85%, endo 함량이 15%인 이소부텐 올리고머인 것이다.

[328] 반면, 본 발명에 따른 실시예의 이소부텐 올리고머에서는, 비교예와 비슷한 정도로 exo-함량이 높게 나타나면서도, tri-작용기, tetra-작용기 및 PIB-coupled-작용기가 모두 존재하여 각 작용기의 함량이 상기 표와 같이 계산되었다.

[329] 즉, 비교예의 경우 exo-함량이 본 발명의 올리고머와 비슷하기는 하나 나머지는 모두 endo-작용기로 이루어져 있고 다양한 이성질화 반응에 의한 이중결합을 포함하지 않는 반면, 본 발명의 이소부텐 올리고머는 상기와 같이 exo-함량이 낮아지지 않으면서도 다양한 올리고머 내부 이중결합(tri-작용기, tetra-작용기, PIB-coupled-작용기)을 포함하고 있는 것으로서 비교예와 구조, 형태 및 물성이 모두 상이한 신규한 이소부텐 올리고머인 것이다.

[330]

[331] **실험예 4**

[332] 상기에서 제조한 실시예 8 및 비교예 8의 이소부텐 올리고머를 대상으로 점도를 측정하여 그 값을 하기 표 7에 나타내었다.

[333] (1) 점도(cst)

[334] 100℃에서 ASTM D445 동점도 측정법으로 측정하였다.

[335] [표7]

	점도
실시예 8	440
비교예 8	460

[336] 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 이소부텐 올리고머는 비교예 대비 수평균 분자량이 더 높으면서도 점도가 낮게 나타나, 가공성이 향상되어 다양한 용도로 용이하게 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

[337]

[338] **실험예 5**

[339] 상기 실시예 1에 따라 이소부텐 올리고머를 중합한 후, 중합된 용액 그대로 셀라이트(Celite) 충전된 컬럼에 통과시켜 촉매를 제거하였다.

[340] 이후, 상기 셀라이트 필터를 통해 촉매를 제거한 경우, 종래 방식으로서 유기용매에 녹인 후 수세를 통해 촉매를 제거한 경우, 그리고 촉매를 제거하지 않은 경우 각각에 대하여, 하기 방법에 따라 ICP 및 IC 분석을 각각 수행하고 그

결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[341] (1) F, Cl 분석

[342] 연소 IC (ICS-2100/AQF-5000, Thermo Scientific Dionex)을 사용하여 다음의 조건 하에서 측정하였다.

[343] - Column: IonPac AS18 analytical (4 x 250 mm), IonPac AG18 guard (4 x 50 mm)

[344] - Eluent 종류: KOH (30.5 mM)

[345] - Eluent 유량: 1 mL/min

[346] - Detector: Suppressed Conductivity Detector

[347] - SRS Current: 76 mA

[348] - Injection volumn: 20 μL

[349] - Isocratic/Gradient 조건: Isocratic

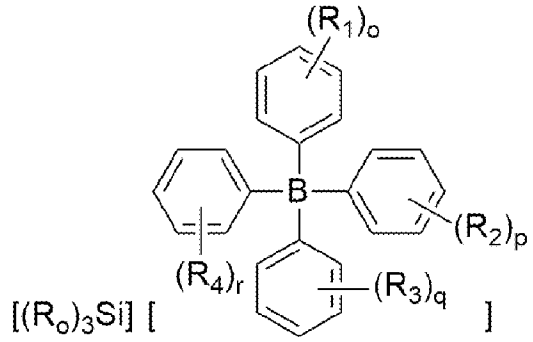
[350] [표8]

시료명	음이온 성분[mg/kg]	
	F	Cl
PB 필터를 통해 촉매 제거 시	<10	<10
PB 수세를 통한 촉매 제거 시	<10	<10
PB 촉매 미제거시	40	45

[351] 상기 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기 보레이트계 촉매를 이용하여 이소부텐 올리고머를 제조한 후 필터에 통과시키는 간단한 방법을 통해, 별도의 수세 과정을 거치지 않고도 잔류하는 촉매를 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

청구범위

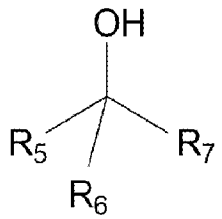
[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 포함하고,
화학식 1로 표시되는 화합물의 규소 원자(Si)와 하이드록시기 함유 화합물의 산소 원자(O)가 공유 결합을 형성하고 있는 유기 보레이트계 촉매:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고,
R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기이고,
상기 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬기인 유기 보레이트계 촉매.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 하이드록시기 함유 화합물은 물(H_2O) 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 유기 보레이트계 촉매:
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 하이드록시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

[청구항 4] 청구항 3에 있어서,

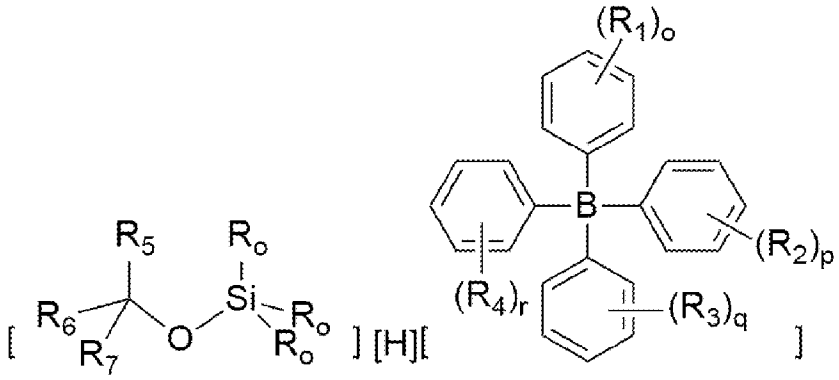
상기 하이드록시기 함유 화합물은 화학식 2로 표시되는 화합물이고,

상기 R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기인 유기 보레이트계 촉매.

[청구항 5] 청구항 3에 있어서,

상기 유기 보레이트계 촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 유기 보레이트계 촉매:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,
R_5 내지 R_7는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 20의 하이드록시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물의 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 4인 유기 보레이트계 촉매.

[청구항 7] 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 따른 유기 보레이트계 촉매 존재 하에 이소부텐 단량체를 중합하는 단계;를 포함하는 이소부텐 올리고머의 제조방법.

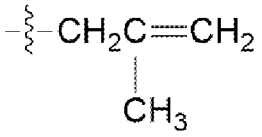
[청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 중합은 할로겐 비함유 용매 존재 하에서 수행되는 것인 이소부텐 올리고머의 제조방법.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 할로겐 비함유 용매는 부탄, 펜탄, 네오 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 메틸 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인 이소부텐 올리고머의 제조방법.

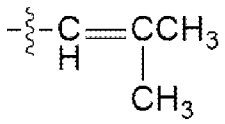
[청구항 10] 청구항 7에 있어서,
상기 중합은 10 내지 30℃의 온도에서 수행되는 것인 이소부텐 올리고머의 제조방법.

[청구항 11] 하기 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기를 포함하고,
하기 화학식 f로 표시되는 작용기를 포함하지 않으며,
수평균 분자량이 1,000 이상인 이소부텐 올리고머:

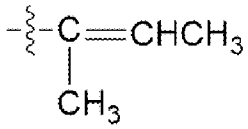
[화학식 a]



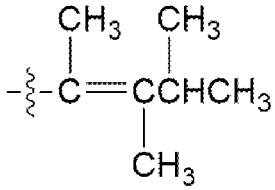
[화학식 b]



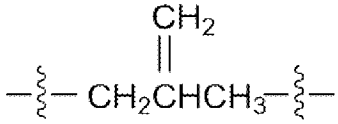
[화학식 c]



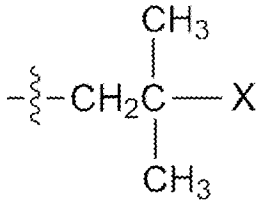
[화학식 d]



[화학식 e]



[화학식 f]



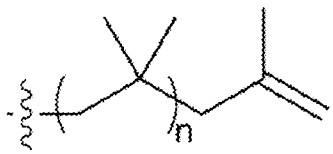
상기 화학식 f에서,

X는 할로겐 원자이다.

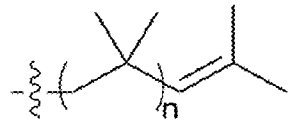
[청구항 12] 청구항 11에 있어서,

상기 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기는 각각 하기 화학식 a-1 내지 e-1로 표시되는 작용기인 이소부텐 올리고머:

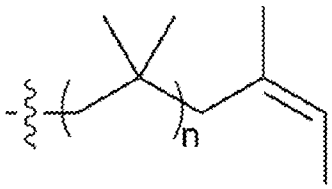
[화학식 a-1]



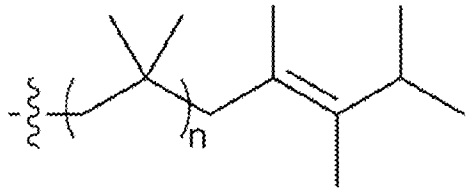
[화학식 b-1]



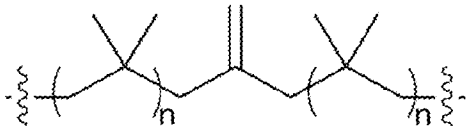
[화학식 c-1]



[화학식 d-1]



[화학식 e-1]



상기 화학식 a-1 내지 e-1에서,
n은 1 내지 200의 정수이다.

[청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 화학식 a로 표시되는 작용기는 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 70 내지 95 몰%인 이소부텐 올리고머.

[청구항 14] 청구항 11에 있어서,
상기 화학식 b 및 c로 표시되는 작용기의 합계는 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 3 내지 12 몰%인 이소부텐 올리고머.

[청구항 15] 청구항 11에 있어서,
상기 화학식 d로 표시되는 작용기는 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 3 내지 10 몰%인 이소부텐 올리고머.

[청구항 16] 청구항 11에 있어서,
상기 화학식 e로 표시되는 작용기는 화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로 0.1 내지 10 몰%인 이소부텐 올리고머.

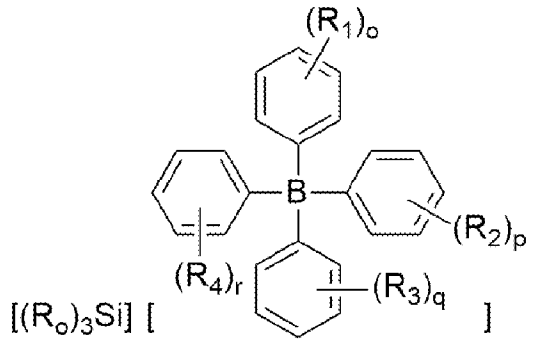
[청구항 17] 청구항 11에 있어서,
화학식 a 내지 e로 표시되는 작용기 총량 기준으로, 화학식 a로 표시되는 작용기 70 내지 90 몰%; 화학식 b 및 c로 표시되는 작용기의 합계 3 내지 10 몰%; 화학식 d로 표시되는 작용기 3 내지 10 몰%; 및 화학식 e로

표시되는 작용기 0.1 내지 10 몰%;를 포함하는 이소부텐 올리고머.

[청구항 18] 청구항 11에 있어서,
수평균 분자량은 1,100 이상이고, 분자량 분포는 1.5 내지 3.5인 이소부텐 올리고머.

[청구항 19] 탄화수소 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하이드록시기 함유 화합물을 투입하고 교반하는 단계;를 포함하는 유기 보레이트계 촉매의 제조방법:

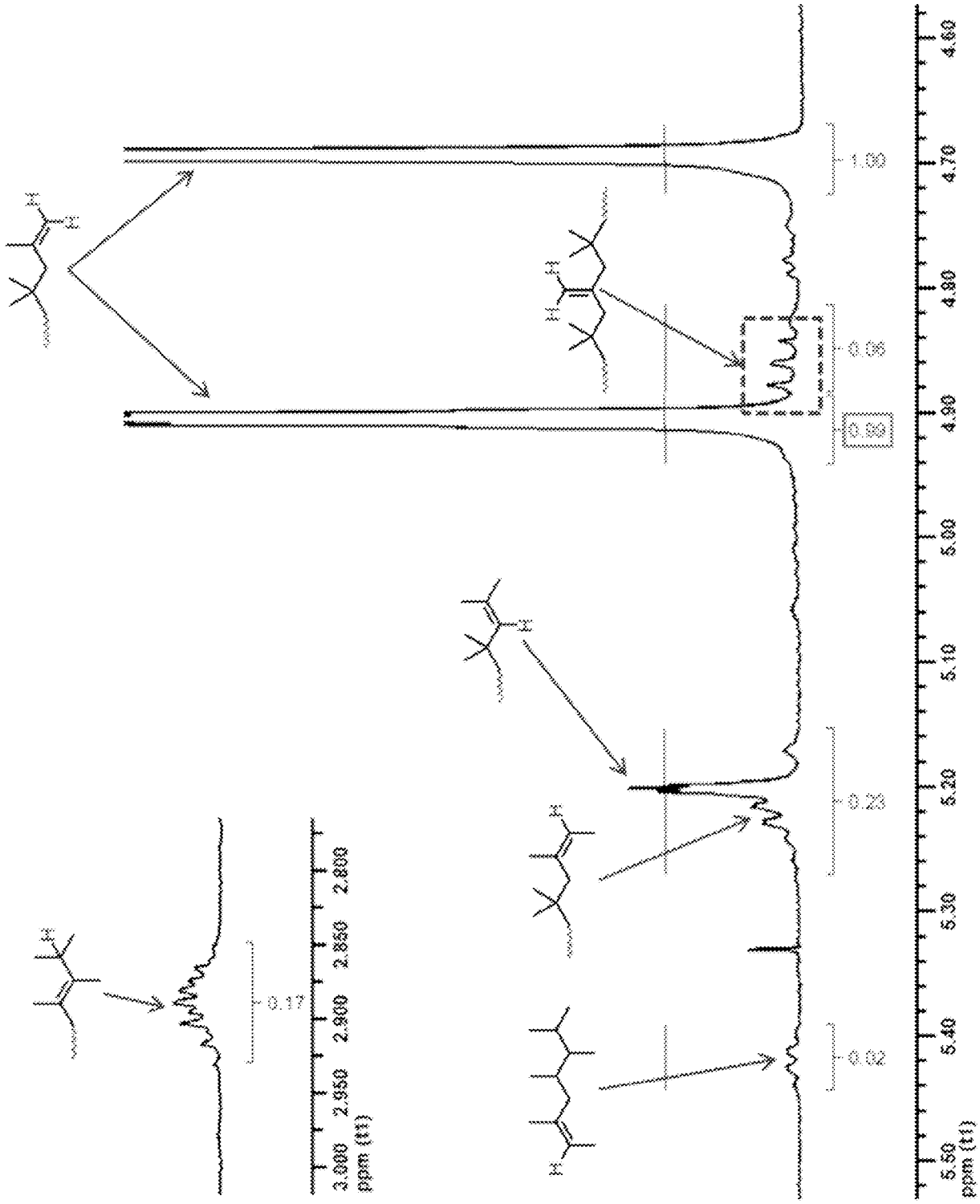
[화학식 1]



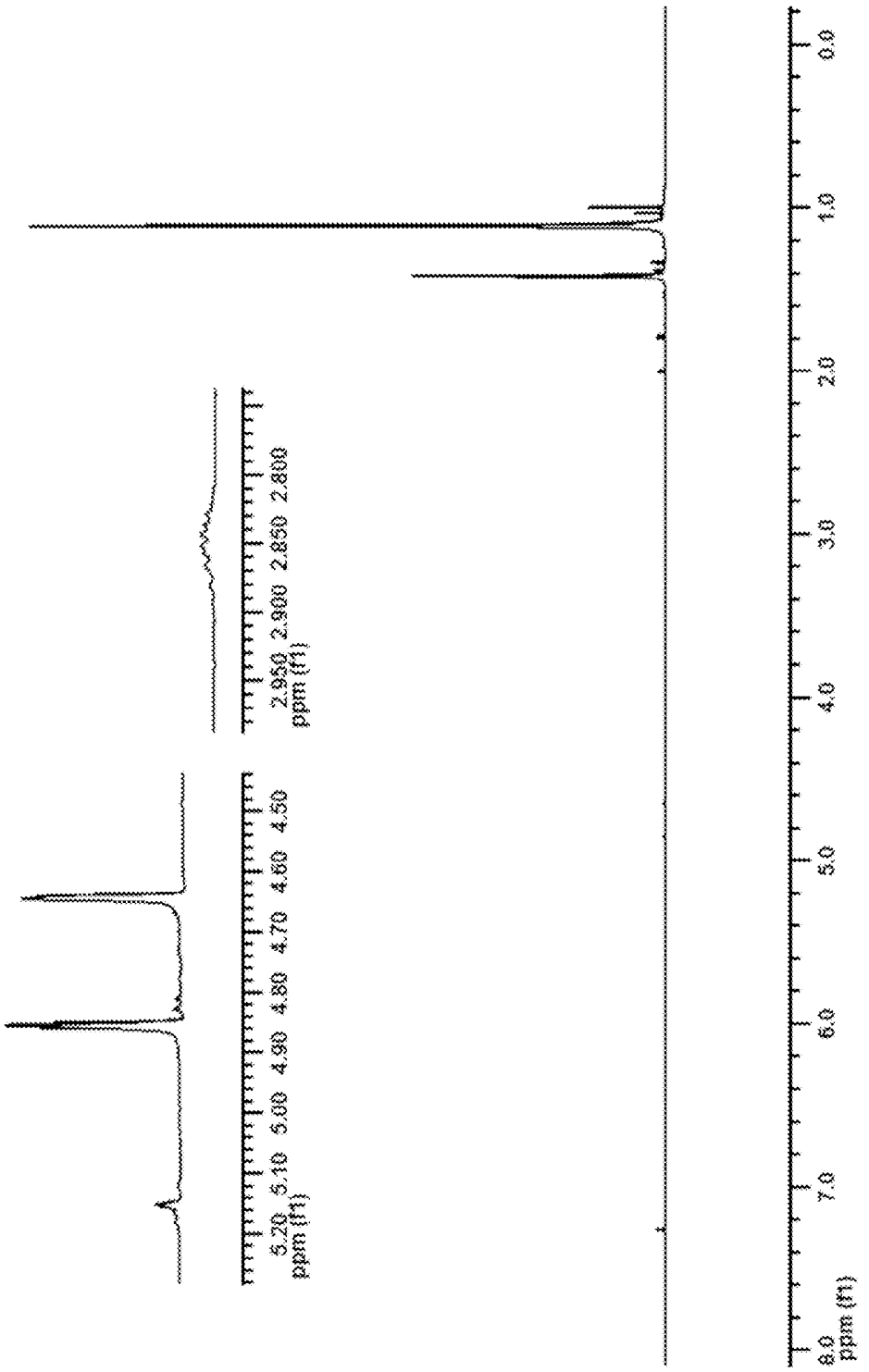
상기 화학식 1에서,
R_0는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기이고,
R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
o, p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[청구항 20] 청구항 19에 있어서,
상기 교반은 0.5 내지 20시간 동안 수행하는 것인 유기 보레이트계 촉매의 제조방법.

[도1]


1.00
0.06
0.03
0.23
0.02
0.17
5.50
5.40
5.30
5.20
5.10
5.00
4.90
4.80
4.70
4.60
3.000
2.950
2.900
2.850
2.800
ppm (t1)

[도2]


5.20 5.10 5.00 4.90 4.80 4.70 4.60 4.50
ppm (f1)
2.950 2.900 2.850 2.800
ppm (f1)
8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0
ppm (f1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 31/14(2006.01)i; **B01J 31/02**(2006.01)i; **C08F 4/52**(2006.01)i; **C08F 10/10**(2006.01)i; **C08F 4/54**(2006.01)i; **C08F 2/04**(2006.01)i; **C08F 2/38**(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)

B01J 31/14; B01J 19/00; C08F 10/10; C08F 110/02; C08F 4/00; C08F 4/06; C08F 4/60; C08F 4/649; B01J 31/02; C08F 4/52; C08F 4/54; C08F 2/04; C08F 2/38

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), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 유기 보레이트계 촉매 (organic borate-based catalyst), 하이드록시기 (hydroxyl group), 규소 (silicon)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012-0316303 A1 (HANTON, M. J. et al.) 13 December 2012. See paragraphs [0166], [0169], [0179], [0191] and [0204]; and claims 1 and 12.	1-10,19,20
Y	US 5296433 A (SIEDLE, A. R. et al.) 22 March 1994. See column 2, lines 44-54; column 5, lines 16-41; column 10, lines 10-22; and claims 1, 2, 4 and 7.	1-10,19,20
Y	US 2008-0249264 A1 (HANEFELD, P. et al.) 09 October 2008. See paragraphs [0027], [0072] and [0074]; and claim 1.	7-10
A	KR 10-0805370 B1 (SUNALLOMER LTD.) 20 February 2008. See entire document.	1-10,19,20
A	JP 10-130316 A (NIPPON PORIOREFUIN KK) 19 May 1998. See entire document.	1-10,19,20

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 December 2020	**21 December 2020**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea** **35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CORBIN, R. A. et al. Catalysis by cationic oxorhenium(V): hydrolysis and alcoholysis of organic silanes. Dalton transactions. 2009, vol. 38, no. 15, pp. 2850-2855. See page 2850, right column.	1-10,19,20
A	KR 10-2019-0040619 A (HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.) 19 April 2019. See entire document.	1-10,19,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010872

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows.
The invention of group 1: claims 1-10, 19 and 20 pertain to an organic borate-based catalyst, a preparation method therefor, and a method for preparing an isobutene oligomer by using the catalyst,
The invention of group 2: claims 11-18 pertain to an isobutene oligomer.
The technical feature shared by all of these claims pertains to an isobutene oligomer, but the isobutene oligomer corresponds to a technology found in KR 10-2019-0040619 A.
Therefore, these claims have no common special technical feature which makes a contribution over the prior art under PCT Rule 13.2, and thus lack unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **1-10, 19, 20**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/010872

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2012-0316303 A1	13 December 2012	BR 112012009098 A2	03 May 2016
		BR 112012009098 B1	22 May 2018
		CA 2777230 A1	28 April 2011
		CA 2777230 C	22 December 2015
		CN 102725251 A	10 October 2012
		CN 102725251 B	25 November 2015
		EP 2490990 A1	29 August 2012
		EP 2490990 B1	04 December 2013
		ES 2446096 T3	06 March 2014
		IN 3367DEN2012 A	23 October 2015
		KR 10-1641545 B1	21 July 2016
		KR 10-2012-0098711 A	05 September 2012
		MY 149647 A	30 September 2013
		US 8859696 B2	14 October 2014
		WO 2011-048527 A1	28 April 2011
		ZA 201202326 B	27 December 2012
US 5296433 A	22 March 1994	AU 3797193 A	18 November 1993
		CA 2132206 A1	28 October 1993
		DE 69314628 T2	26 February 1998
		EP 0636151 A1	01 February 1995
		EP 0636151 B1	15 October 1997
		HK 1001920 A1	17 July 1998
		JP 07-508298 A	14 September 1995
		KR 10-1995-7000941 A	20 February 1995
		US 5416177 A	16 May 1995
		WO 93-21238 A2	28 October 1993
		WO 93-21238 A3	20 January 1994
US 2008-0249264 A1	09 October 2008	CN 101331160 A	24 December 2008
		DE 102005055819 A1	24 May 2007
		EP 1954728 A1	13 August 2008
		KR 10-2008-0070057 A	29 July 2008
		WO 2007-057406 A1	24 May 2007
KR 10-0805370 B1	20 February 2008	AU 1637402 A	01 July 2002
		BR 0116320 A	13 January 2004
		CN 1289536 C	13 December 2006
		CN 1481394 A	10 March 2004
		EP 1359166 A1	05 November 2003
		EP 1359166 A4	04 May 2005
		JP 2007-186718 A	26 July 2007
		JP 4386637 B2	16 December 2009
		KR 10-2003-0064832 A	02 August 2003
		US 2004-0054102 A1	18 March 2004
		US 7005398 B2	28 February 2006
		WO 02-50134 A1	27 June 2002
JP 10-130316 A	19 May 1998	JP 3683364 B2	17 August 2005
KR 10-2019-0040619 A	19 April 2019	None	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/010872

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 31/14(2006.01)i, B01J 31/02(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 10/10(2006.01)i, C08F 4/54(2006.01)i, C08F 2/04(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 31/14; B01J 19/00; C08F 10/10; C08F 110/02; C08F 4/00; C08F 4/06; C08F 4/60; C08F 4/649; B01J 31/02; C08F 4/52; C08F 4/54; C08F 2/04; C08F 2/38

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), STN (Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 유기 보레이트계 촉매 (organic borate-based catalyst), 하이드록시기 (hydroxyl group), 규소 (silicon)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2012-0316303 A1 (HANTON, M. J. 등) 2012.12.13 단락 [0166], [0169], [0179], [0191], [0204]; 청구항 1, 12	1-10,19,20
Y	US 5296433 A (SIEDLE, A. R. 등) 1994.03.22 칼럼 2, 라인 44-54;칼럼 5, 라인 16-41; 칼럼 10, 라인 10-22; 청구항 1, 2, 4, 7	1-10,19,20
Y	US 2008-0249264 A1 (HANEFELD, P. 등) 2008.10.09 단락 [0027], [0072], [0074]; 청구항 1	7-10
A	KR 10-0805370 B1 (선알로머 가부시키카이샤) 2008.02.20 전체 문헌	1-10,19,20
A	JP 10-130316 A (NIPPON PORIOREFUIN KK) 1998.05.19 전체 문헌	1-10,19,20
A	CORBIN, R. A. 등, "Catalysis by cationic oxorhenium(V): hydrolysis and alcoholysis of organic silanes", Dalton transactions, 2009, 38권, 15호, 페이지 2850-2855 페이지 2850, 우측 칼럼	1-10,19,20
A	KR 10-2019-0040619 A (한화토탈 주식회사) 2019.04.19 전체 문헌	1-10,19,20

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일
2020년 12월 18일 (18.12.2020)	2020년 12월 21일 (21.12.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-5373

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/010872

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

국제조사기관은 다음과 같이 다수의 발명군이 있음을 발견하였습니다.

제1군 발명: 청구항 1-10, 19, 20은 유기 보레이트계 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 이소부텐 올리고머의 제조방법에 관한 것이고,

제2군 발명: 청구항 11-18은 이소부텐 올리고머에 관한 것입니다.

이들 청구항 모두에 공통된 기술적 특징은 이소부텐 올리고머이나, 이 이소부텐 올리고머는 KR 10-2019-0040619 A에 공지된 기술입니다.

따라서, 이들 청구항 간에는 PCT 규칙 13.2에서 규정된 선행기술에 대하여 기여한 공통되는 특별한 기술적 특징이 없으므로 발명의 단일성이 없습니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☒ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.
1-10, 19, 20

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/010872

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0316303 A1	2012/12/13	BR 112012009098 A2	2016/05/03
		BR 112012009098 B1	2018/05/22
		CA 2777230 A1	2011/04/28
		CA 2777230 C	2015/12/22
		CN 102725251 A	2012/10/10
		CN 102725251 B	2015/11/25
		EP 2490990 A1	2012/08/29
		EP 2490990 B1	2013/12/04
		ES 2446096 T3	2014/03/06
		IN 3367DEN2012 A	2015/10/23
		KR 10-1641545 B1	2016/07/21
		KR 10-2012-0098711 A	2012/09/05
		MY 149647 A	2013/09/30
		US 8859696 B2	2014/10/14
		WO 2011-048527 A1	2011/04/28
		ZA 201202326 B	2012/12/27
US 5296433 A	1994/03/22	AU 3797193 A	1993/11/18
		CA 2132206 A1	1993/10/28
		DE 69314628 T2	1998/02/26
		EP 0636151 A1	1995/02/01
		EP 0636151 B1	1997/10/15
		HK 1001920 A1	1998/07/17
		JP 07-508298 A	1995/09/14
		KR 10-1995-7000941 A	1995/02/20
		US 5416177 A	1995/05/16
		WO 93-21238 A2	1993/10/28
		WO 93-21238 A3	1994/01/20
US 2008-0249264 A1	2008/10/09	CN 101331160 A	2008/12/24
		DE 102005055819 A1	2007/05/24
		EP 1954728 A1	2008/08/13
		KR 10-2008-0070057 A	2008/07/29
		WO 2007-057406 A1	2007/05/24
KR 10-0805370 B1	2008/02/20	AU 1637402 A	2002/07/01
		BR 0116320 A	2004/01/13
		CN 1289536 C	2006/12/13
		CN 1481394 A	2004/03/10
		EP 1359166 A1	2003/11/05
		EP 1359166 A4	2005/05/04
		JP 2007-186718 A	2007/07/26
		JP 4386637 B2	2009/12/16
		KR 10-2003-0064832 A	2003/08/02
		US 2004-0054102 A1	2004/03/18
		US 7005398 B2	2006/02/28
		WO 02-50134 A1	2002/06/27
JP 10-130316 A	1998/05/19	JP 3683364 B2	2005/08/17

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/010872

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0040619 A	2019/04/19	없음	