(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 12 월 23 일 (23.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/194801 A1

(51) 국제특허분류:
C07C 2/08 (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)
C07C 2/46 (2006.01) *B01J 23/26* (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005953

(22) 국제출원일: 2015 년 6 월 12 일 (12.06.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0074368 2014 년 6 월 18 일 (18.06.2014) KR
10-2015-0080718 2015 년 6 월 8 일 (08.06.2015) KR

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

(72) 발명자: **신은지 (SHIN, Eun Ji)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이용호 (LEE, Yong Ho)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **사석필 (SA, Seok Pil)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이기수 (LEE, Ki Soo)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박진영 (PARK, Jin Young)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2015/194801 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING OLEFIN OLIGOMER

(54) **발명의 명칭** : 올레핀 올리고머의 제조 방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing an olefin oligomer, comprising a step of contacting an olefin monomer with a complex catalyst, the complex catalyst including an organic ligand which contains a diphosphonoamine compound in which a transition metal compound; a co-catalyst; and at least two diphosphonoamines are bonded via a polyvalent functional group in the presence of a halogenated organic solvent.

(57) **요약서**: 본 발명은 할로겐화 유기 용매의 존재 하에, 전이 금속 화합물; 조촉매; 및 2 이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드;를 포함하는 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

올레핀 올리고머의 제조 방법

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2014년 6월 18일자 한국특허출원 제10-2014-0074368호 및 2015년 6월 8일자 한국특허출원 제10-2015-0080718호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

본 발명은 올레핀 올리고머의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사용되는 촉매 성분의 반응 활성 및 선택도를 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 보다 용이하고 경제적으로 올레핀 단량체를 올리고머화 할 수 있는 올레핀 올리고머의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin)은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가소제 등에 쓰이는 중요한 물질로 상업적으로 널리 사용되며, 특히 1-헥센과 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조 시 폴리에틸렌의 밀도를 조절하기 위한 공단량체로서 많이 사용된다.

종래의 LLDPE(Linear Low-Density Polyethylene, 선형 저밀도 폴리에틸렌)의 제조 과정에는 에틸렌과 함께 폴리머 골격(polymer backbone)에 분지(branch)를 형성하여 밀도(density)를 조절하기 위하여 알파-올레핀, 예를 들어 1-헥센 또는 1-옥텐과 같은 공단량체와 공중합이 이루어지도록 하였다. 합성되는 LLDPE에서 1-헥센 또는 1-옥텐 등의 공단량체의 함량 등을 높이기 위해서는 생산 단가가 증가하는 문제점이 있어서, 보다 용이하고 경제적인 방법으로 상기 공단량체를 제공하기 위한 방법의 연구가 다양하게 진행되고 있다.

1-헥센 또는 1-옥텐을 제조하는 기존의 상업적 제조 방법으로는 쉘 케미칼(Shell Chemical)의 SHOP 프로세스(SHOP process), 쉐브론 필립스(Chevron Philips)의 Ziegler 프로세스(Ziegler Process) 등이 있으며, 이를 이용하면 탄소수 C4 내지 C20의 알파-올레핀을 생성할 수 있다. 구체적으로, 크롬 등의 전이 금속과 인, 비소 또는 안티몬 중 어느 하나의 원소와 질소를 포함한 유기

리간드 화합물을 포함하는 에틸렌 올리고머화용 촉매가 알려져 있다.

알파-올레핀은 종류에 따라 응용 분야나 시장 규모가 다르기 때문에 특정 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 기술은 상업적으로 크게 중요하며, 최근 선택적인 에틸렌 올리고머화(ethylene oligomerization) 또는 다량화를 통해 1-헥센 또는 1-옥텐을 높은 선택도로 제조하는 크롬 등의 전이 금속을 이용한 촉매 기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

현재 반응 과정에서 높은 활성 및 높은 선택성을 장시간 확보할 수 있고 보다 용이하게 경제적인 방법으로 올레핀 단량체를 올리고머화 할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 사용되는 촉매 성분의 반응 활성 및 선택도를 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 보다 용이하고 경제적으로 올레핀 단량체를 올리고머화 할 수 있는 올레핀 올리고머의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 할로겐화 유기 용매의 존재 하에, 전이 금속 화합물; 조촉매; 및 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드;를 포함하는 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머의 제조 방법이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 올레핀 올리고머의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 명세서에서, 올레핀 올리고머는 에틸렌 등의 올레핀 단량체가 다량화, 예를 들어 이량화, 삼량화 또는 사량화 되어 형성되는 화합물을 의미하여, 구체적으로, 상기 올레핀 올리고머는 탄소수 4 내지 10의 알킨(alkene) 또는 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀일 수 있다.

발명의 일 구현예에 따르면, 할로겐화 유기 용매의 존재 하에, 전이 금속 화합물; 조촉매; 및 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된

디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드;를 포함하는 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계를 포함하는 올레핀 올리고머의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 발명자들은 상기 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계에서 할로겐화 유기 용매가 투입되거나 사용되는 경우, 사용되는 촉매 성분의 반응 활성 및 선택도를 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 보다 용이하고 경제적으로 올레핀 단량체를 올리고머화 할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

또한, 상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드를 포함한 복합 촉매를 사용함에 따라서, 에틸렌 등의 올레핀 단량체로부터 1-헥센 및/또는 1-옥텐 등의 올리고머를 높다 높은 효율 및 선택도로 제공할 수 있으며, 고분자화 반응(polymerization)을 방지하여 최종 생성물 중 폴리에틸렌 등의 부산물의 함량을 최소화할 수 있다.

상기 할로겐화 유기 용매는 할로겐 원소가 1이상 치환된 지방족 화합물, 할로겐 원소가 1이상 치환된 지환족 화합물 또는 할로겐 원소가 1이상 치환된 방향족 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 할로겐화 유기 용매는 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인(alkane), 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아린(arene) 및 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인(cycloalkane) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 할로겐화 유기 용매는 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

상기 구현예의 올레핀 올리고머의 제조 방법에서, 상기 할로겐화 유기 용매의 사용량은 크게 제한되는 것은 아니며, 상기 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉 시키는 단계의 반응 조건이나 상기 단계에서 사용되는 반응물의 종류 및 중량 등을 고려하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 상기 할로겐화 유기 용매는 상기 최종 제조되는 올레핀 올리고머의 중량 대비 0.1배 내지 100배 또는 0.5배 내지 10배의 비율로 사용할 수 있다.

상기 올레핀 올리고머의 제조 방법에서, 올레핀 단량체로부터 올레핀

올리고머를 보다 효율적으로 제조하기 위하여 상기 전이 금속 화합물은 크롬 또는 크롬을 포함한 화합물을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 전이 금속 화합물은 크롬, 크롬 무기염, 크롬 유기염, 크롬 유기 금속 복합체, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 크롬을 포함한 화합물의 예로는 크롬(III) 아세틸아세토노에이트(chromium (III) acetylacetonate), 삼염화크롬 트리스테트라하이드로퓨란(chromium trichloride tris-tetrahydrofuran), (벤젠)트리카보닐 크롬((benzene)tricarbonyl chromium), 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 및 크로뮴(III) 스테아레이트, 크롬(III) 옥타노에이트(chromium (III) octanoate), 크롬 헥사카보닐(chromium hexacarbonyl), 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트(chromium (III) 2-ethyl hexanoate) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

한편, 상기 복합 촉매는 조촉매를 포함할 수 있으며, 상기 조촉매로는 전이 금속을 포함한 촉매에 사용될 수 있는 것으로 알려진 조촉매를 큰 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 조촉매의 구체적인 예로는 하기 화학식 11 내지 13의 화합물 및 개질된 메틸알루미녹산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[화학식 11]

$[L\text{-}H]^+[Z(E)_4]^-$ **또는** $[L]^+[Z(E)_4]^-$

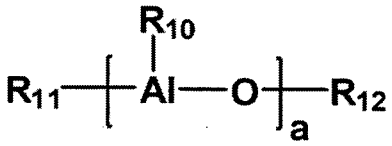
상기 화학식 11에서, L은 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고, [L-H]+ 또는 $[L]^+$ 는 브론스테드 산이며, H는 수소 원자이고, Z는 13족 원소이고, E는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[화학식12]

$D(R_9)_3$

상기 화학식 12에서, D는 알루미늄 또는 붕소이며, R_9은 서로 같거나 다를수 있으며, 각각 독립적으로 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

[화학식13]



상기 화학식 13에서, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소; 할로겐기; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기; 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기이고, a는 2 이상의 정수이다.

상기 화학식11의 화합물은 상기 화학식1의 전이 금속 화합물을 활성화시키는 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.

상기 복합 촉매에서, 상기 전이 금속 화합물의 몰수: 상기 화학식11의 화합물의 몰수는 1:1 내지 1:20, 바람직하게는 1:10 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, 1:20을 초과하는 경우에는 전이 금속 촉매의 활성도는 증가할 수 있으나 필요 이상의 조촉매가 사용되어 생산 비용이 크게 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

상기 화학식11의 화합물의 구체적인 예로서, 트리에틸암모니움테트라(페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(페닐)보론, 트리프로필암모니움테트라(페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, N,N-디에틸아밀리디움테트라(페닐)보론, N,N-디에틸아닐리디움테트라(페닐)보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, 디에틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)보론,

트리페닐포스포늄테트라(페닐)보론, 트리메틸포스포늄테트라(페닐)보론, 트리에틸암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라(페닐)알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라(페닐)알루미늄, N,N-디에틸아닐리니움테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄, 디에틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라(페닐)알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라(페닐)알루미늄, 트리에틸암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리부틸암모니움테트라(페닐)알루미늄, 트리메틸암모니움테트라(페닐)보론, 트리프로필암모니움테트라(페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-톨릴)보론,트리프로필암모니움테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모니움테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라(페닐)보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라(페닐)보론, N,N-디에틸아닐리니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, 디에틸암모니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, 트리페닐포스포늄테트라(페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론, 트리페닐카보니움테트라(펜타플루오로페닐)보론, 트리틸테트라(펜타플루오로페닐)보론 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 12 또는 13의 화합물은 반응물 중 촉매에 독으로 작용하는 불순물을 제거하는 스캐빈져(scavenger)의 역할을 할 수 있다.

상기 복합 촉매에서, 상기 전이 금속 화합물의 몰수: 상기 화학식12 또는

13의 화합물의 몰수는 1:1 내지 1:8,000, 바람직하게는 1:10 내지 1:5,000일 수 있다. 상기 몰비가 1:1미만인 경우에는 스캐빈져의 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.

상기 화학식12의 화합물의 구체적인 예로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸붕소, 트리에틸붕소, 트리이소부틸붕소, 트리프로필붕소, 트리부틸붕소가 있으며, 바람직하게는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄을 사용할 수 있다.

상기 화학식 13의 화합물의 구체적인 예로는, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함한 알루미녹산 화합물을 들 수 있으며, 예를 들어 메틸알루미녹산, 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산 또는 부틸알루미녹산이나 바람직하게는 메틸알루미녹산이 있다.

또한, 상기 개질된 메틸알루미녹산(modified methylaluminoxane; MMAO)은 메틸 알루미녹산의 메틸기의 일부가 다른 알킬기로 치환된 화합물을 의미하며, 구체적으로 메틸알루미녹산의 알킬기 중 40mol%이하, 또는 5mol% 내지 35mol%가 탄소수 3 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기로 치환된 화합물을 의미한다. 이러한 개질된 메틸알루미녹산의 보다 구체적인 예로는 MMAO-12, MMAO-3A 또는 MMAO-7 등의 시판 제품을 들 수 있다.

상기 복합 촉매에서, 상기 전이 금속 화합물의 몰수: 상기 개질된 메틸알루미녹산의 몰수는 1:1 내지 1:8,000, 바람직하게는 1:10 내지 1:5,000일 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로

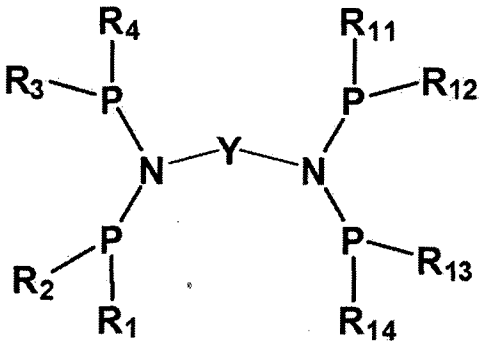
결합된 디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드를 포함한 복합 촉매를 사용함에 따라서, 에틸렌 등의 올레핀 단량체로부터 1-헥센 및/또는 1-옥텐 등의 올리고머를 높다 높은 효율 및 선택도로 제공할 수 있으며, 고분자화 반응(polymerization)을 방지하여 최종 생성물 중 폴리에틸렌 등의 부산물의 함량을 최소화할 수 있다.

상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물은 a) 2개 내지 6개의 디포스포노아민이 b) 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인(cycloalkane); 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인(alkane); 및 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아렌(arene);으로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유래한 2가 내지 6가의 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물은 i) 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌; 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌(alkylene); 및 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌;으로 이루어진 군에서 선택된 1이상의 2가 작용기와 ii) 적어도 2개의 디포스포노아민(Diphosphinoamine) 작용기를 포함하는 디포스포노아민계 화합물일 수 있다.

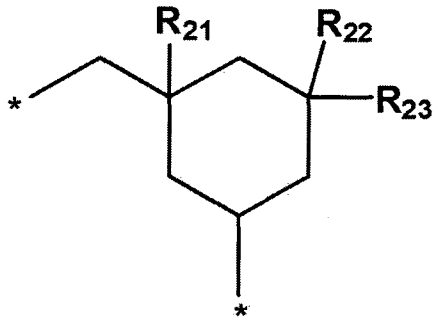
상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식1의 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식1]



상기 화학식1에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는 각각 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 5의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기로 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, Y는 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 1이상 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌, 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌이다. 구체적으로 상기 Y는 하기 화학식2의 2가 작용기일 수 있다.

[화학식2]



상기 화학식2에서, 상기 R_{21}, R_{22} 및 R_{23} 각각은 수소, 할로겐 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, *는 결합 지점을 의미한다.

한편, 상기 유기 리간드 화합물은 상술한 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물 이외로 올레핀 올리고머의 제조에 사용될 수 있는 것으로 알려진 유기 리간드 화합물을 더 포함할 수도 있다.

상기 전이 금속 화합물:상기 유기 리간드 화합물의 몰 비율은 1:0.5 내지 1:20, 또는 1:1 내지 1:10, 또는 1:1 내지 1:5일 수 있다. 상기 전이 금속 화합물의 몰수에 비하여 상기 유기 리간드 화합물의 몰수가 너무 작으면, 상기

에틸렌 등의 올레핀 단량체가 올리고화되는 효율이나 선택도가 충분하지 않을 수 있다. 또한, 상기 전이 금속 화합물의 몰수에 비하여 상기 유기 리간드 화합물의 몰수가 너무 많으면, 상기 복합 촉매 중에 불필요한 유기 리간드 화합물이 과량으로 존재하게 될 수 있다.

한편, 상기 복합 촉매와 올레핀 단량체를 반응시키는 단계는 올레핀 단량체의 올리고머화 반응에 사용되는 것으로 알려진 장치 및 방법을 사용할 수 있다.

상기 복합 촉매와 올레핀 단량체의 반응은 0℃ 내지 200℃의 온도, 또는 5℃ 내지 150℃, 또는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 복합 촉매와 올레핀 단량체의 반응은 1bar 내지 200bar, 또는 5bar 내지 100bar의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

상기 올레핀 단량체는 에틸렌을 포함할 수 있으며, 상기 복합 촉매와 반응하는 에틸렌은 가스 상태일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 사용되는 촉매 성분의 반응 활성 및 선택도를 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 보다 용이하고 경제적으로 올레핀 단량체를 올리고머화 할 수 있는 올레핀 올리고머의 제조 방법이 제공될 수 있으며, 상기 올레핀 올리고머의 제조 방법에 의하여 1-헥센, 1-옥텐 또는 다른 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀 등의 올레핀 올리고머를 보다 높은 효율로서 제공할 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 및 비교예: 올레핀 올리고머의 제조]

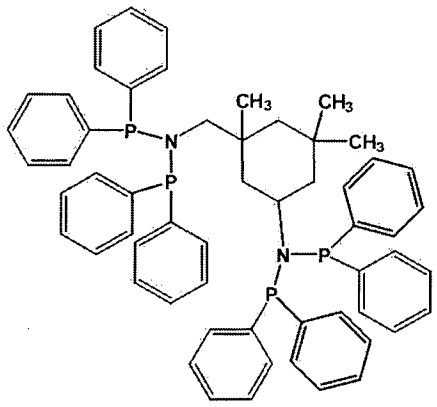
실시예1

(1) 올레핀 올리고머화용 복합 촉매의 제조

아르곤 가스 하에서 크롬(III) 아세틸아세토노에이트 [$Cr(acac)_3$](17.5mg, 0.05mmol)와, 하기 화학식 1-1의 유기 리간드(0.0275 mmol)를 플라스크에 넣고 10ml의 사이클로헥산을 넣고 교반하여 5mM 복합 촉매 용액(S1)을 제조하였다.

[유리리간드:Cr의 몰비 0.55:1]

[화학식 1-1]



(2) 올레핀 올리고머의 제조

600ml 용량의 Parr 반응기를 준비하여 120℃로 2시간 동안 반응기 내부를 진공 처리하고, 상기 반응기의 온도를 60℃로 내리고 내부를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 90mL의 클로로벤젠 및 modified methylaluminoxane (7wt% 아이소헵탄 용액, 2ml를 주입하고, 상기 5mM 용액(S1) 1ml(5umol)를 반응기에 주입하였다. 이때, 반응기에 주입된 용액들 중 Al/Cr은 1200이였다.

상기 사이클로헥산, modified methylaluminoxane 및 용액(S1)이 주입된 반응기를 2분 동안 500rpm으로 교반 후, 60 bar로 맞춰진 에틸렌 라인의 벨브를 열어 반응기 안을 에틸렌으로 채운 다음, 500rm으로 15분간 교반 하였다.

상기 교반 이후, 에틸렌 라인 벨브를 잠그고, 0℃로 온도를 맞추고, 반응기를 드라이 아이스/아세톤 bath로 식힌 후, 벤트(vent) 이후 노네인(GC internal standard)을 0.5ml 넣어주었다. 이 후, 반응기의 액체 부분을 2ml 취하여 물로 quench 하고, 유기 부분을 PTFE 실린지 필터로 필터하여 GC 샘플을 만들었다. 이러한 GC 샘플을 GC로 분석하였다. 그리고, 남은 반응액에 에탄올/HCl(10vol%의 12M HCl 수용액) 400ml를 넣어 교반하고 필터링하여 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 60℃ vacuum 오븐에 밤새 건조하고 최종 무게를 측정하였다.

실시예2

90mL의 클로로벤젠 대신에 90mL의 1,2-다이클로로벤젠(1,2-dichloro

benzene)을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 올레핀 올리고머를 제조하였다.

비교예1

90mL의 클로로벤젠 대신에 90mL의 펜테인(Pentane)을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 올레핀 올리고머를 제조하였다.

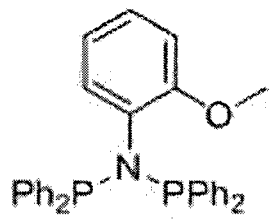
비교예2

90mL의 클로로벤젠 대신에 90mL의 톨루엔(Toluene)을 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 올레핀 올리고머를 제조하였다.

비교예3

상기 화학식 1-1의 유기 리간드 대신에 $(C_6H_5)_2PN((2\text{-}OCH_3)C_6H_4)P(C_6H_5)_2$ [하기 화학식A] 유기 리간드를 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 올레핀 올리고머를 제조하였다.

[화학식 A]



상기 실시예 및 비교예에서의 올레핀 올리고머의 제조 과정의 결과 하기 표1에 나타내었다.

【표 1】

	유기 용매	반응활성 (Kg/molCr/hr)	제조 결과물 (wt%)				
			1-Hexene	1-Octene	C10내지C40의 올레핀 올리고머	sum	Polyethylene wax
실시예1	클로로벤젠	100,628	29.5	56.7	6.7	92.9	1.32

실시예2	1,2-다이클로로벤젠	48,391	2.1	60.5	7.1	90.7	1.88
비교예1	사이클로헥센	7,961	20.9	60.5	8.5	89.8	0.4
비교예2	톨루엔	2,665	15.1	52.0	14.8	81.9	2.6
비교예3	클로로벤젠	91,949	27.6	52.9	7.9	88.4	1.74

상기 표1에 나타난 바와 같이, 상기 클로로벤젠 또는 1,2-다이클로로벤젠의 존재 하에 기체 상의 에틸렌과 복합 촉매 용액을 접촉시켜서 올레핀 올리고머를 제조한 실시예1 및 2 각각에서 보다 높은 반응 활성(Activity)을 나타낼 뿐만 아니라, 1-헥센 및 1-옥텐을 높은 수율 및 높은 선택도로 합성할 수 있다는 점이 확인되었다.

이에 반하여, 비교예 1 및 2에서는 실시예1에 비하여 상당히 낮은 반응 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 최종 결과물에서 얻어지는 1-헥센의 함량이 상대적으로 낮은데 반하여 탄소수 10 내지 40의 올레핀 올리고머는 상대적으로 높은 함량으로 수득된다는 점이 확인되었다.

또한, 비교예3의 디포스포노아민을 리간드로 사용하여 기체 상의 에틸렌과 복합 촉매 용액을 접촉시켜서 올레핀 올리고머를 제조한 경우, 비교예 1 및 2에 비해서는 높은 반응 활성을 확보할 수 있으나 실시예1에 비하여는 낮은 반응 활성을 나타내며, 또한 비교예3에서는 최종 결과물에서 얻어지는 1-헥센의 함량이 실시예1에 비하여 상대적으로 낮은데 반하여 탄소수 10 내지 40의 올레핀 올리고머는 실시예1에 비하여 상대적으로 높은 함량으로 수득된다는 점이 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

할로겐화 유기 용매의 존재 하에,

전이 금속 화합물; 조촉매; 및

2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물을 포함하는 유기 리간드;를 포함하는 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 할로겐화 유기 용매는 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아린(arene), 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인(cycloalkane) 및 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인(alkane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 용매를 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 유기 용매는 클로로벤젠 및 디클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 용매를 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 가스 상태의 에틸렌을 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물은 크롬, 크롬 무기염, 크롬 유기염 및 크롬 유기 금속 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 올레핀 올리고머의

제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물은 크롬(III) 아세틸아세토노에이트(chromium (III) acetylacetonate), 삼염화크롬 트리스테트라하이드로퓨란(chromium trichloride tris-tetrahydrofuran), (벤젠)트리카보닐 크롬((benzene)tricarbonyl chromium), 크로뮴(III) 부티레이트, 크로뮴(III) 펜타노에이트, 크로뮴(III) 라우레이트, 및 크로뮴(III) 스테아레이트, 크롬(III) 옥타노에이트(chromium (III) octanoate), 크롬 헥사카보닐(chromium hexacarbonyl) 및 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트(chromium (III) 2-ethyl hexanoate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물은

2개 내지 6개의 디포스포노아민이 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케인(cycloalkane); 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알케인(alkane); 및 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아렌(arene);으로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유래한 2가 내지 6가의 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물인, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물은 i) 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌; 할로겐 원소가 1이상 치환된

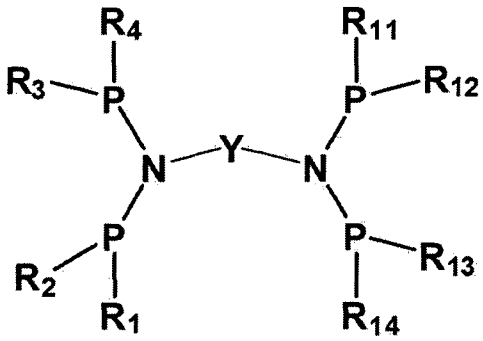
탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌(alkylene); 및 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 할로겐이 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌;으로 이루어진 군에서 선택된 1이상의 2가 작용기와 ii) 적어도 2개의 디포스포노아민(Diphosphinoamine) 작용기를 포함한 디포스포노아민계 화합물인, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 2이상의 디포스포노아민이 다가 작용기를 매개로 결합된 디포스포노아민계 화합물은 하기 화학식1의 화합물을 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법:

[화학식1]



상기 화학식1에서,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는 각각 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 5의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기로 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

Y는 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 1이상 치환 또는 비치환된 사이클로알킬렌, 할로겐 원소가 1이상 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 1이상 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌이다.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물에 함유된 전이 금속에 대한 상기 유기 리간드 화합물의

몰비가 0.20 내지 5인, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 조촉매는 하기 화학식 11 내지 13의 화합물 및 개질된 메틸알루미녹산(modified methylaluminoxane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

[화학식 11]

$[L-H]^+[Z(E)_4]^-$ 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 1 이상의 수소 원자가 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

[화학식12]

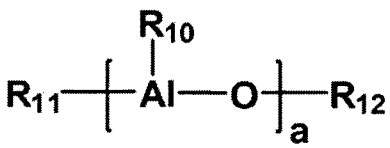
$D(R_9)_3$

상기 화학식 12에서,

D는 알루미늄 또는 붕소이며,

R_9은 서로 같거나 다를수 있으며, 각각 독립적으로 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[화학식13]



상기 화학식 13에서, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 수소; 할로겐기; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기; 또는 할로겐으로

치환된 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기이고, a는 2 이상의 정수이다.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계는 0℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매와 올레핀 단량체를 접촉시키는 단계는 1bar 내지 200bar의 압력 하에서 수행되는, 올레핀 올리고머의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/005953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 2/08(2006.01)i, C07C 2/46(2006.01)i, C07C 11/04(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 23/26(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 2/08; B01J 31/34; B01J 31/24; C07C 2/32; C07C 2/02; C07C 2/36; C07C 2/46; C07C 11/04; B01J 31/12; B01J 23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: olefin, ethylene, oligomerization, diphosphono amine, transition metal complex, co-catalyst, organic solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103285926 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) 11 September 2013 See claims 1-4, paragraphs [0004]-[0011] and examples 1-7.	1-13
Y	US 8334420 B2 (SMALL, Brooke L. et al.) 18 December 2012 See columns 25, 33-37, 45, 47, table 1 and claims 1-21.	1-13
Y	US 2007-0185363 A1 (BERCAW, John E. et al.) 09 August 2007 See paragraphs [0034], [0053], [0054], [0068], [0085] and claims 1-26.	1-13
A	JP 2004-502527 A (BP CHEM. INT. LTD.) 29 January 2004 See claims 1-19.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
21 SEPTEMBER 2015 (21.09.2015)	**22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)**

Name and mailing address of the ISA/**KR**	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2015/005953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 103285926 A	11/09/2013	NONE	
US 8334420 B2	18/12/2012	AU 2007-276929 A1	31/01/2008
		CA 2657157 A1	31/01/2008
		CN 101511851 A	19/08/2009
		EP 2044093 A2	08/04/2009
		EP 2287172 A1	23/02/2011
		SG 173400 A1	29/08/2011
		US 2008-0027188 A1	31/01/2008
		US 2008-0207857 A1	28/08/2008
		WO 2008-014139 A2	31/01/2008
		WO 2008-014139 A3	03/04/2008
US 2007-0185363 A1	09/08/2007	BR PI0707407 A2	03/05/2011
		CA 2637703 A1	09/08/2007
		CN 101415494 A	22/04/2009
		EP 1991353 A1	19/11/2008
		US 8067654 B2	29/11/2011
		WO 2007-088329 A1	09/08/2007
		ZA 200806370 A	28/10/2009
JP 2004-502527 A	29/01/2004	AR 028795 A1	21/05/2003
		AU 2001-67743 A1	21/01/2002
		BG 107539 A	30/09/2003
		BR 0112470 A	29/07/2003
		CA 2412990 A1	17/01/2002
		CN 1630554 A	22/06/2005
		EG 22912 A	30/10/2003
		EP 1299189 A1	09/04/2003
		GB 0016895 D0	30/08/2000
		HU 0400497 A2	28/05/2004
		JP 05507781 B2	28/05/2014
		KR 10-0845444 B1	10/07/2008
		KR 10-2003-0017616 A	03/03/2003
		MX PA03000301 A	05/04/2004
		MY 128288 A	31/01/2007
		NO 20030108 A	13/02/2003
		PL 358746 A1	23/08/2004
		RU 2299096 C2	20/05/2007
		SK 172003 A3	11/09/2003
		TW 562696 A	21/11/2003
		US 2003-0166456 A1	04/09/2003
		US 2005-0020788 A1	27/01/2005
		US 6800702 B2	05/10/2004
		WO 02-04119 A1	17/01/2002
		ZA 200210392 A	05/11/2003

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/005953

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 2/08(2006.01)i, C07C 2/46(2006.01)i, C07C 11/04(2006.01)i, B01J 31/12(2006.01)i, B01J 23/26(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 2/08; B01J 31/34; B01J 31/24; C07C 2/32; C07C 2/02; C07C 2/36; C07C 2/46; C07C 11/04; B01J 31/12; B01J 23/26

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 올레핀, 에틸렌, 올리고머화, 디포스포노아민, 전이금속화합물, 조촉매, 유기용매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 103285926 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) 2013.09.11 청구항 1-4, 식별번호 [0004]-[0011] 및 실시예 1-7 참조.	1-13
Y	US 8334420 B2 (SMALL, BROOKE L. 등) 2012.12.18 컬럼 25, 33-37, 45, 47, 표 1 및 청구항 1-21 참조.	1-13
Y	US 2007-0185363 A1 (BERCAW, JOHN E. 등) 2007.08.09 문단 [0034, 0053, 0054, 0068, 0085] 및 청구항 1-26 참조.	1-13
A	JP 2004-502527 A (비피 케미칼즈 리미티드) 2004.01.29 청구항 1-19 참조.	1-13

☐ 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

"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
2015년 09월 21일 (21.09.2015)	2015년 09월 22일 (22.09.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
정다원
전화번호 +82-42-481-8491

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/005953

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 103285926 A	2013/09/11	없음	
US 8334420 B2	2012/12/18	AU 2007-276929 A1	2008/01/31
		CA 2657157 A1	2008/01/31
		CN 101511851 A	2009/08/19
		EP 2044093 A2	2009/04/08
		EP 2287172 A1	2011/02/23
		SG 173400 A1	2011/08/29
		US 2008-0027188 A1	2008/01/31
		US 2008-0207857 A1	2008/08/28
		WO 2008-014139 A2	2008/01/31
		WO 2008-014139 A3	2008/04/03
US 2007-0185363 A1	2007/08/09	BR PI0707407 A2	2011/05/03
		CA 2637703 A1	2007/08/09
		CN 101415494 A	2009/04/22
		EP 1991353 A1	2008/11/19
		US 8067654 B2	2011/11/29
		WO 2007-088329 A1	2007/08/09
		ZA 200806370 A	2009/10/28
JP 2004-502527 A	2004/01/29	AR 028795 A1	2003/05/21
		AU 2001-67743 A1	2002/01/21
		BG 107539 A	2003/09/30
		BR 0112470 A	2003/07/29
		CA 2412990 A1	2002/01/17
		CN 1630554 A	2005/06/22
		EG 22912 A	2003/10/30
		EP 1299189 A1	2003/04/09
		GB 0016895 D0	2000/08/30
		HU 0400497 A2	2004/05/28
		JP 05507781 B2	2014/05/28
		KR 10-0845444 B1	2008/07/10
		KR 10-2003-0017616 A	2003/03/03
		MX PA03000301 A	2004/04/05
		MY 128288 A	2007/01/31
		NO 20030108 A	2003/02/13
		PL 358746 A1	2004/08/23
		RU 2299096 C2	2007/05/20
		SK 172003 A3	2003/09/11
		TW 562696 A	2003/11/21
		US 2003-0166456 A1	2003/09/04
		US 2005-0020788 A1	2005/01/27
		US 6800702 B2	2004/10/05
		WO 02-04119 A1	2002/01/17
		ZA 200210392 A	2003/11/05