

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/187780 A1

(43) 국제공개일  
2021년 9월 23일 (23.09.2021) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류: C07F 7/00 (2006.01) C08F 4/6392 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/002733

(22) 국제출원일: 2021년 3월 5일 (05.03.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2020-0032573 2020년 3월 17일 (17.03.2020) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박관화 (PARK, Ranwha); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 박성연 (PARK, Seongyeon); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 이원종 (LEE, Won Jong); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 정욱 (JEONG, Wook); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR). 정태호 (JEONG, Taeho); 34128 대전시 유성구 가정로 76, 한화솔루션 중앙연구소, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 위정호 (WI, Jeong Ho); 13438 경기도 성남시 중원구 양현로 411, 시티오피스타워 905호, Gyeonggi-do (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.

(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), 유

럽 (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))



WO 2021/187780 A1

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR TRANSITION METAL COMPOUND

(54) 발명의 명칭: 전이금속 화합물의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a production method for a transition metal compound. Specifically, the present invention relates to a production method for a transition metal compound for use in the production of a catalyst for olefin polymerization, the transition metal compound having a non-bridged asymmetric biscyclopentadienyl group. The production method for a transition metal compound according to one specific example of the present invention enables convenient production of the transition metal compound having a non-bridged asymmetric biscyclopentadienyl group.

(57) 요약서: 본 발명은 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 올레핀 중합용 촉매의 제조에 사용될 수 있는 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐기를 갖는 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 구체예에 따른 전이금속 화합물의 제조방법에 의해 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐기를 갖는 전이금속 화합물을 용이하게 제조할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 전이금속 화합물의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 올레핀 중합용 촉매의 제조에 사용될 수 있는 비다리형(non-bridged)의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐(biscyclopentadienyl; bisCp)기를 갖는 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 폴리올레핀계 중합체는 실생활에서 쇼핑백, 비닐하우스, 어망, 담배 포장지, 라면 봉지, 요구르트 병, 배터리 케이스, 자동차 범퍼, 내장재, 신발 밑창, 세탁기 등의 소재로 다양하게 사용된다.
- [3] 종래 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌-알파올레핀 공중합체와 같은 폴리올레핀계 중합체와 이들의 공중합체는 티타늄 화합물과 알킬 알루미늄 화합물로 이루어진 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매와 같은 불균일계 촉매에 의하여 제조되었다.
- [4] 최근에는 촉매 활성이 매우 높은 균일계 촉매인 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 제조방법이 연구되고 있다. 메탈로센 촉매는 전이금속 또는 전이금속 할로젠 화합물에 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 인데닐(indenyl), 사이클로헵타디에닐(cycloheptadienyl) 등의 리간드가 배위 결합된 화합물로서 샌드위치 구조를 기본적인 형태로 갖는다. 이때, 리간드의 형태와 중심 금속의 종류에 따라 다양한 분자 구조를 갖는다.
- [5] 불균일계 촉매인 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매가 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 활성점의 성질이 균일하지 않는데 반해, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 갖는 하나의 화합물이기 때문에 모든 활성점이 동일한 중합 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로 알려져 있다.
- [6] 일반적으로, 메탈로센 촉매는 그 자체만으로는 중합 촉매로서의 활성이 없기 때문에, 메틸 알루미늄 산 등의 조촉매와 함께 사용된다. 조촉매의 작용에 의하여 메탈로센 촉매가 양이온으로 활성화되고, 동시에 조촉매는 메탈로센 촉매에 배위하지 않은 음이온으로서 불포화된 양이온 활성종을 안정화시켜 각종 올레핀 중합에 활성을 갖는 촉매계를 형성한다.
- [7] 이러한 메탈로센 촉매는 공중합이 용이하고 촉매의 대칭성에 따라 중합체의 입체 구조를 조절할 수 있으며, 이로부터 제조된 고분자는 분자량 분포가 좁고 공단량체의 분포가 균일하다는 장점을 갖는다.
- [8] 이러한 메탈로센 촉매의 제조에 사용되는 전이금속 화합물 중 하나인 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐기를 갖는 전이금속 화합물은 다소 복잡한 단계를 거쳐 제조된다.

- [9] 예를 들어, 펜타메틸사이클로펜타디에닐트리메틸실란 (pentamethylcyclopentadienyltrimethylsilane)을 출발 물질로 사용하여 펜타메틸사이클로펜타디에닐지르코늄 트리클로라이드 (pentamethylcyclopentadienylzirconium trichloride) 형태의 메탈 소스를 합성하고, 여기에 다른 형태로 치환된 사이클로펜타디에닐기를 도입하는 다소 복잡한 방법을 이용하여 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐기를 갖는 전이금속 화합물을 제조한다(문헌(Journal of Organometallic Chemistry, 340 (1988) 37-40) 참조).
- [10] 이러한 종래의 제조방법은 제조 과정이 복잡하고 부산물의 발생도 많은 단점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

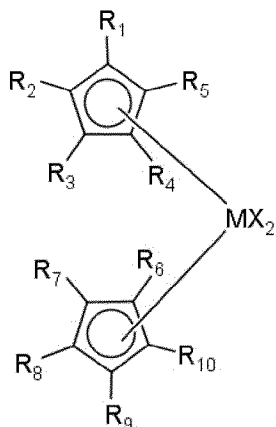
- [11] 본 발명의 목적은 보다 간단한 방법으로 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐 기를 갖는 전이금속 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 기술적 해결방법

- [12] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일 구체예에 따라서, (1) 서로 다른 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 용액에 아래 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 반응 혼합물에 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계를 포함하는, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법이 제공된다.

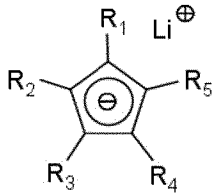
- [13] [화학식 1]

- [14]



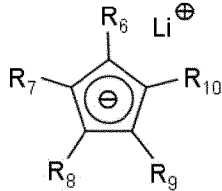
- [15] [화학식 2]

- [16]



[17] [화학식 3]

[18]



[19] [화학식 4]

[20]  $MX_4$

[21] 위 화학식 1 내지 4에서, M은 각각 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[22] X는 각각 독립적으로 할로젠,  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{2-20}$  알케닐,  $C_{2-20}$  알키닐,  $C_{6-20}$  아릴,  $C_{1-20}$  알킬  $C_{6-20}$  아릴,  $C_{6-20}$  아릴  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{1-20}$  알킬아미도, 또는  $C_{6-20}$  아릴아미도이며,

[23]  $R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬  $C_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  헤테로알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{3-20}$  헤테로아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬아미도, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴아미도, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  실릴이고,

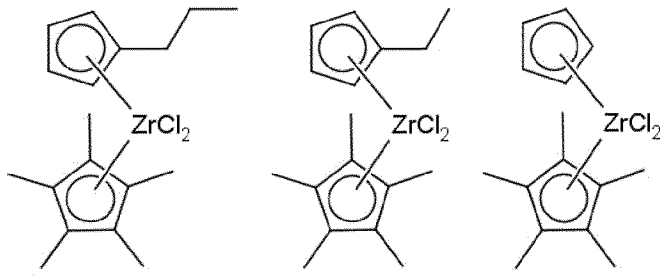
[24]  $R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화  $C_{4-20}$  고리를 형성할 수 있다.

[25] 구체적으로, 위 화학식 1 내지 4에서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬이며,  $R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 은 각각 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알케닐, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴일 수 있다.

[26] 바람직하게는, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-24로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나이다.

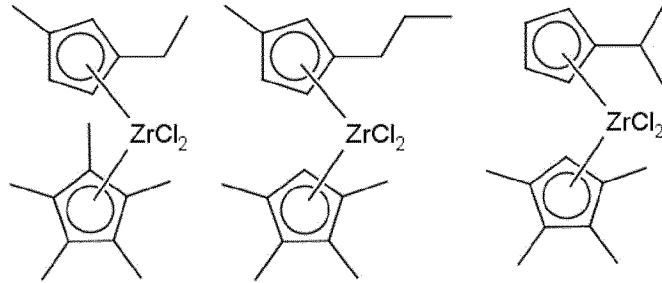
[27] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]

[28]



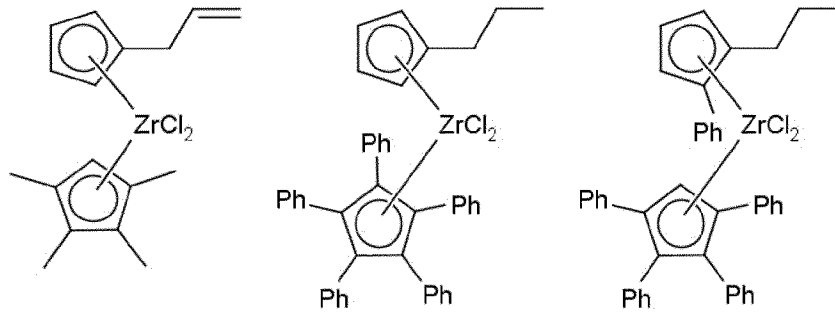
[29] [화학식 1-4] [화학식 1-5] [화학식 1-6]

[30]



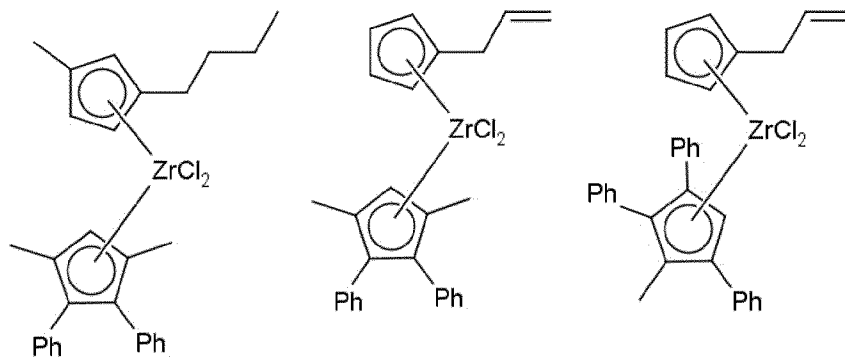
[31] [화학식 1-7] [화학식 1-8] [화학식 1-9]

[32]



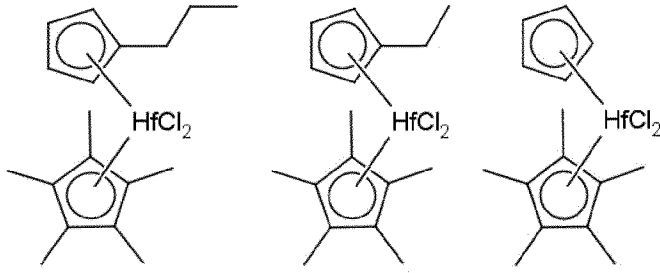
[33] [화학식 1-10] [화학식 1-11] [화학식 1-12]

[34]



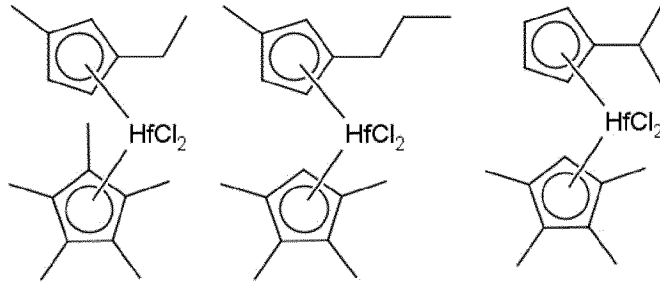
[35] [화학식 1-13] [화학식 1-14] [화학식 1-15]

[36]



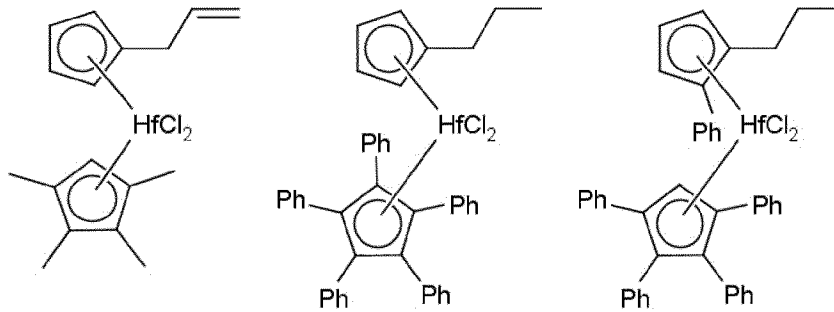
[37] [화학식 1-16] [화학식 1-17] [화학식 1-18]

[38]



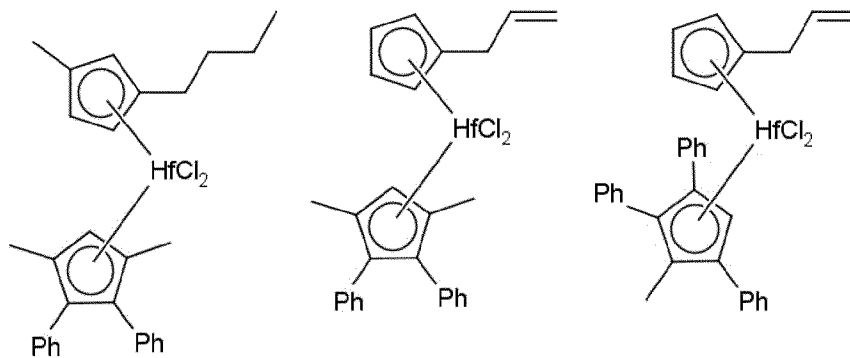
[39] [화학식 1-19] [화학식 1-20] [화학식 1-21]

[40]



[41] [화학식 1-22] [화학식 1-23] [화학식 1-24]

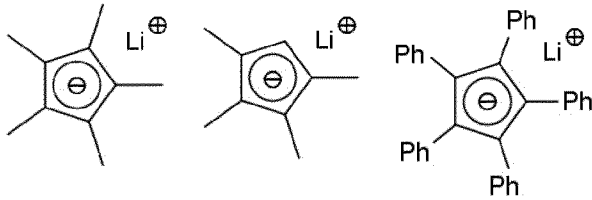
[42]



[43] 바람직하게는, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 아래 화학식 2-1 내지 2-6으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나이다.

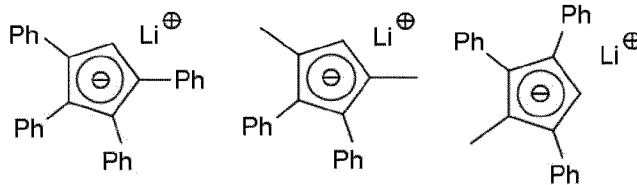
[44] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3]

[45]



[46] [화학식 2-4] [화학식 2-5] [화학식 2-6]

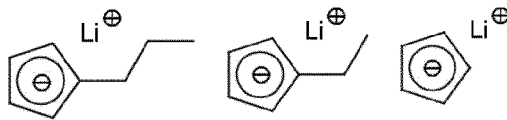
[47]



[48] 또한, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물이 아래 화학식 3-1 내지 3-9로 표시되는 화합물 중 적어도 하나이다.

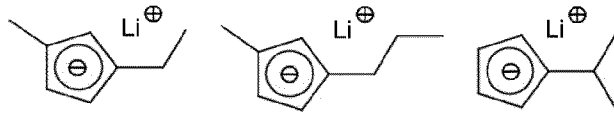
[49] [화학식 3-1] [화학식 3-2] [화학식 3-3]

[50]



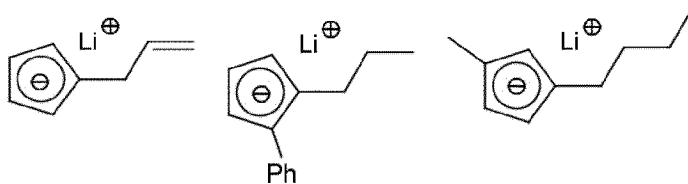
[51] [화학식 3-4] [화학식 3-5] [화학식 3-6]

[52]



[53] [화학식 3-7] [화학식 3-8] [화학식 3-9]

[54]



[55] 여기서, 용매는 헥산, 펜탄, 톨루엔, 벤젠, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란, 아세톤 및 에틸아세테이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[56] 바람직하게는, 위 화학식 4로 표시되는 화합물이  $ZrCl_4$  또는  $HfCl_4$ 이다.

[57] 바람직하게는, 위 단계 (2)에서 반응 온도는  $-30^\circ C$  내지  $120^\circ C$ 이고, 반응 시간은 1 내지 24시간이다.

[58] 또한, 위 단계 (3)에서 반응 온도는  $-30^\circ C$  내지  $80^\circ C$ 이고, 반응 시간은 1 내지 24시간이다.

[59] 바람직하게는, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 단계 (1)에서 사용되고, 위

화학식 3으로 표시되는 화합물이 단계 (3)에서 사용될 수 있다.

[60] 또한, 위 화학식 2로 표시되는 화합물 대 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비가 10:1~1:10의 범위일 수 있다.

[61] 본 발명의 일 구체예에 따른 제조방법은 (4) 위 단계 (3)에서 얻어진 반응혼합물로부터 필터로 미반응물 및/또는 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[62] 본 발명의 구체예에 따른 전이금속 화합물의 제조방법에 의해 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐 기를 갖는 전이금속 화합물을 용이하게 제조할 수 있다.

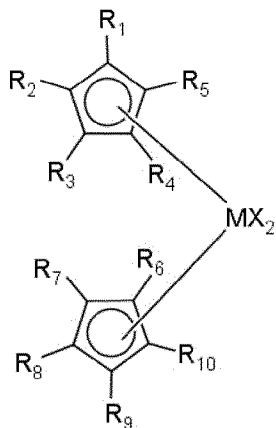
### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[63] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

[64] 본 발명의 일 구체예에 따라서, (1) 서로 다른 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 용액에 아래 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 반응혼합물에 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계를 포함하는, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법이 제공된다.

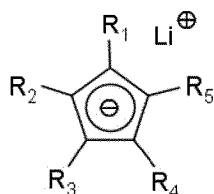
[65] [화학식 1]

[66]



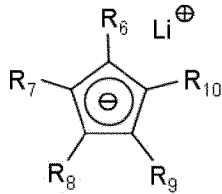
[67] [화학식 2]

[68]



[69] [화학식 3]

[70]



[71] [화학식 4]

[72]  $\text{MX}_4$ 

[73] 위 화학식 1 내지 4에서, M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다. 구체적으로, M은 지르코늄 또는 하프늄일 수 있다.

[74] X는 각각 독립적으로 할로젠,  $\text{C}_{1-20}$  알킬,  $\text{C}_{2-20}$  알케닐,  $\text{C}_{2-20}$  알키닐,  $\text{C}_{6-20}$  아릴,  $\text{C}_{1-20}$  알킬  $\text{C}_{6-20}$  아릴,  $\text{C}_{6-20}$  아릴  $\text{C}_{1-20}$  알킬,  $\text{C}_{1-20}$  알킬아미도, 또는  $\text{C}_{6-20}$  아릴아미도이다. 구체적으로, X는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬일 수 있다. 더 구체적으로, X는 각각 염소일 수 있다.

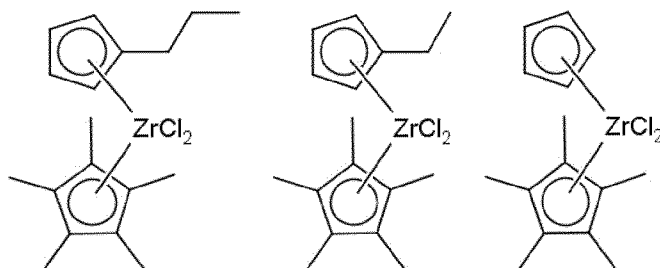
[75]  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_5$ 와  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{2-20}$  알케닐, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬  $\text{C}_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴  $\text{C}_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  헤테로알킬, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{3-20}$  헤테로아릴, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬아미도, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴아미도, 또는 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  실릴이다. 여기서,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_5$ 와  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_{10}$ 은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화  $\text{C}_{4-20}$  고리를 형성할 수 있다. 구체적으로,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_5$ 와  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_{10}$ 은 각각 수소, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알케닐, 또는 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴일 수 있다.

[76] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 위 화학식 1 내지 4에서, M은 지르코늄 또는 하프늄이고, X는 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬이며,  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_5$ 와  $\text{R}_6$  내지  $\text{R}_{10}$ 은 각각 수소, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알케닐, 또는 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{6-20}$  아릴일 수 있다.

[77] 바람직하게는, 본 발명의 일 구체예에 따른 제조방법에 의해 제조되는 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-24로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나이다.

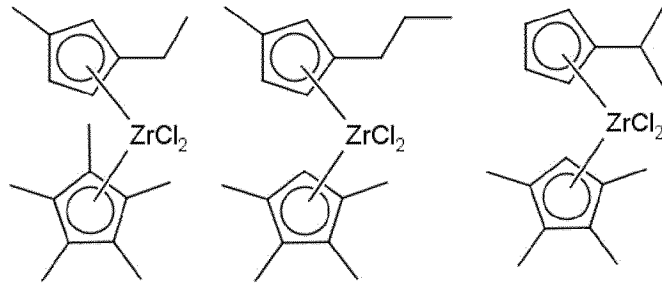
[78] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]

[79]



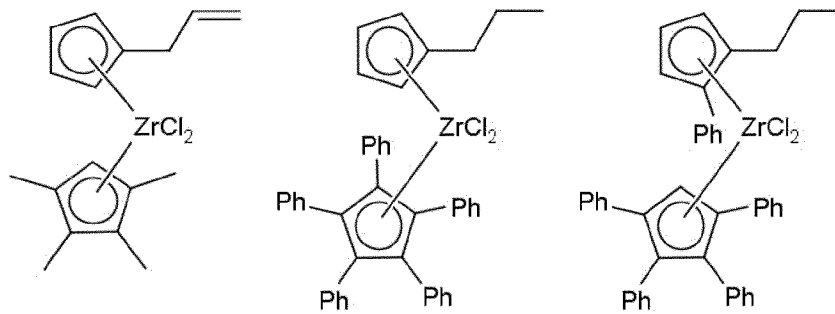
[80] [화학식 1-4] [화학식 1-5] [화학식 1-6]

[81]



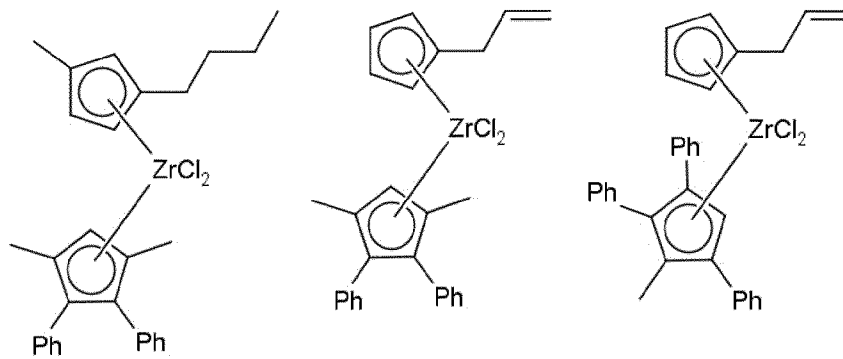
[82] [화학식 1-7] [화학식 1-8] [화학식 1-9]

[83]



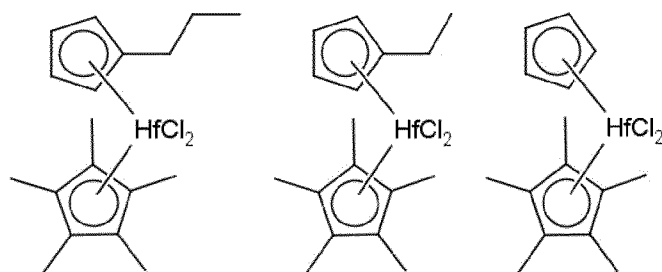
[84] [화학식 1-10] [화학식 1-11] [화학식 1-12]

[85]



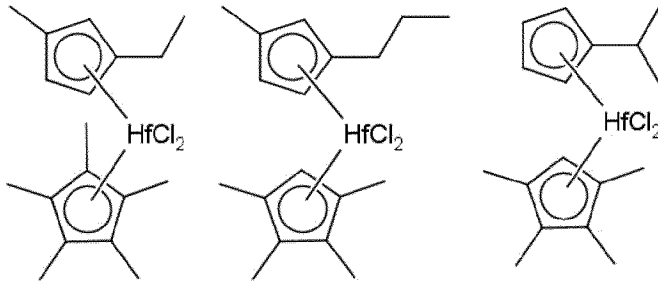
[86] [화학식 1-13] [화학식 1-14] [화학식 1-15]

[87]



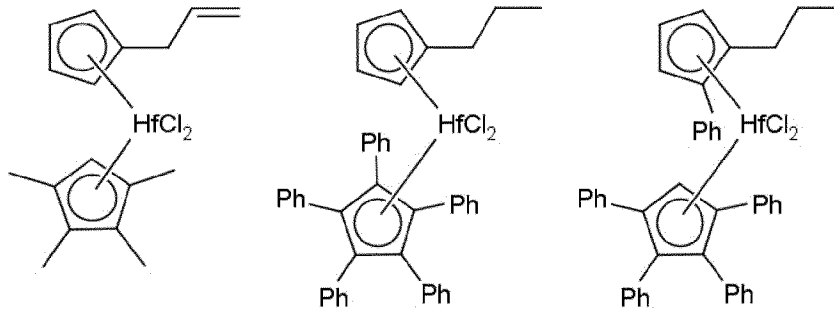
[88] [화학식 1-16] [화학식 1-17] [화학식 1-18]

[89]



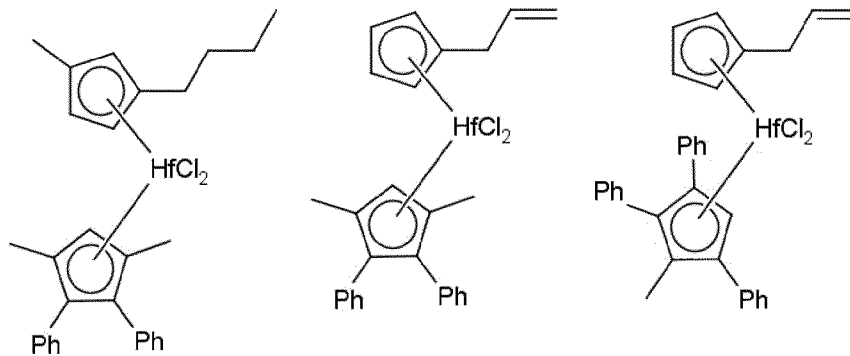
[90] [화학식 1-19] [화학식 1-20] [화학식 1-21]

[91]



[92] [화학식 1-22] [화학식 1-23] [화학식 1-24]

[93]



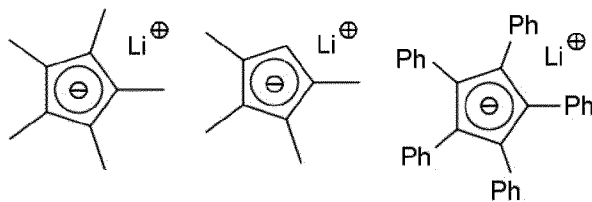
[94] 단계 (1)

[95] 위 단계 (1)에서, 서로 다른 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되며 화합물 중 어느 하나를 용매에 용해시킨다.

[96] 바람직하게는, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 아래 화학식 2-1 내지 2-6으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

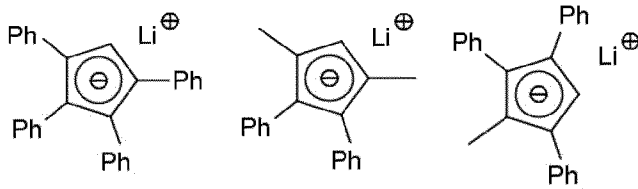
[97] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3]

[98]



[99] [화학식 2-4] [화학식 2-5] [화학식 2-6]

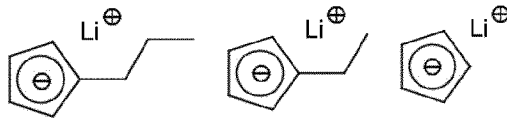
[100]



[101] 또한, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물이 아래 화학식 3-1 내지 3-9로 표시되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

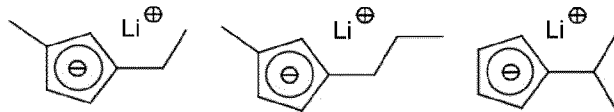
[102] [화학식 3-1] [화학식 3-2] [화학식 3-3]

[103]



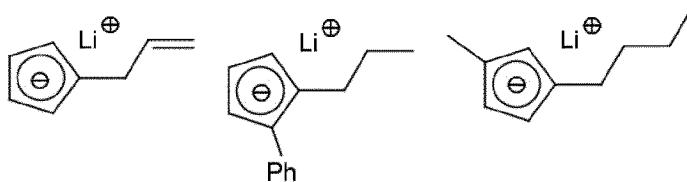
[104] [화학식 3-4] [화학식 3-5] [화학식 3-6]

[105]



[106] [화학식 3-7] [화학식 3-8] [화학식 3-9]

[107]



[108] 여기서, 용매는 헥산, 펜탄과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄과 같은 염소 원자로 치환된 탄화수소 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란과 같은 에테르계 용매, 아세톤 및 에틸아세테이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 위 용매가 톨루엔일 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되지는 않는다.

[109] 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 용매에 용해시킬 때, 온도와 용해 시간은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어,  $-78^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $10^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 더 바람직하게는 약  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 위 화학식 2로 표시되는 화합물을 용매에 첨가하고, 10분 내지 17시간, 바람직하게는 20분 내지 10시간, 더 바람직하게는 약 1시간 동안 이를 교반하여 용해시킬 수 있다.

[110] 단계 (2)

[111] 위 단계 (2)에서, 단계 (1)에서 얻어진 용액에 위 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 후 교반하에 반응시킨다.

[112] 바람직하게는, 위 화학식 4로 표시되는 화합물이  $\text{ZrCl}_4$  또는  $\text{HfCl}_4$ 이다.

- [113] 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가할 때의 온도는  $-78^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가할 때의 온도는  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 가장 바람직하게는, 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가할 때의 온도는 상온일 수 있다.
- [114] 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 후, 온도를  $-30^{\circ}\text{C}$  내지  $120^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 더 바람직하게는  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $80^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 가장 바람직하게는 상온 내지  $60^{\circ}\text{C}$ 로 서서히 올려 1 내지 24시간, 바람직하게는 5 내지 20시간, 더 바람직하게는 약 17시간 동안 교반하에 반응시킨다.
- [115] 단계 (3)
- [116] 위 단계 (3)에서, 단계 (2)에서 얻어진 반응 혼합물에 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가한 후 교반하에 반응시킨다.
- [117] 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가할 때의 온도는  $-78^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가할 때의 온도는  $-40^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 가장 바람직하게는, 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가할 때의 온도는 상온일 수 있다.
- [118] 위 화학식 2로 표시되는 화합물과 위 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가한 후, 온도를  $-30^{\circ}\text{C}$  내지  $80^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 더 바람직하게는  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $60^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 가장 바람직하게는 상온으로 서서히 올려 1 내지 24시간, 바람직하게는 1 내지 10시간, 더 바람직하게는 약 4시간 동안 교반하에 반응시킨다.
- [119] 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 제조방법에 있어서, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 단계 (1)에서 사용되고, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물이 단계 (3)에서 사용될 수 있다.
- [120] 또한, 위 화학식 2로 표시되는 화합물 대 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비가 10:1~1:10의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 이 두 화합물의 몰 비가 5:1~1:5이다. 더 바람직하게는, 이 두 화합물의 몰 비가 1.2:1~1:1.2이다.
- [121] 단계 (4)
- [122] 본 발명의 일 구체예에 따른 제조방법은 (4) 위 단계 (3)에서 얻어진 반응혼합물로부터 필터로 미반응물 및/또는 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [123] 미반응물 및/또는 불순물을 제거하는 필터는 특별히 제한되지는 않으나, 셀라이트 필터를 사용하는 것이 바람직하다.
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [124] 실시예

[125] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[126] 실시예 1

[127] 위 화학식 2-1의 리튬 펜타메틸사이클로펜타디에나이드(lithium pentamethylcyclopentadienide) 100 mg(0.70 mmole, 1.2 eq.)을 -30°C에서 톨루엔 20 ml에 녹였다. 이를 천천히 교반하면서 지르코늄 클로라이드( $ZrCl_4$ ) 137 mg(0.59 mmole, 1.0 eq.)를 첨가한 후, 60°C에서 17시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물의 온도를 상온으로 내린 후, 위 화학식 3-1의 리튬 *n*-프로필사이클로펜타디에나이드(lithium *n*-propylcyclopentadienide) 67 mg(0.59 mmole, 1.0 eq.)를 첨가하였다. 이를 상온에서 4시간 교반하여 반응시켰다. 셀라이트 필터로 리튬 클로라이드(LiCl)를 제거한 후, 생성물을 건조시켜 위 화학식 1-1의 화합물((pentamethylcyclopentadienyl)(*n*-propylcyclopentadienyl) zirconium dichloride) 208 mg(수율: 72%)을 얻었다.

[128]  $^1H$  NMR로 위 화학식 1-1의 화합물의 구조를 확인하였다.

[129]  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 6.03-6.01 (m, 2H), 5.95-5.93 (m, 2H), 2.58 (t, 2H), 2.02 (s, 15H), 1.62-1.51 (m, 2H), 0.92 (t, 3H).

[130] 실시예 2

[131] 위 화학식 2-1의 리튬 펜타메틸사이클로펜타디에나이드(lithium pentamethylcyclopentadienide) 135 mg(0.95 mmole, 1.2 eq.)을 -30°C에서 톨루엔 20 ml에 녹였다. 이를 천천히 교반하면서 하프늄 클로라이드( $HfCl_4$ ) 253 mg(0.79 mmole, 1.0 eq.)를 첨가한 후, 60°C에서 17시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물의 온도를 상온으로 내린 후, 위 화학식 3-1의 리튬 *n*-프로필사이클로펜타디에나이드(lithium *n*-propylcyclopentadienide) 180 mg(0.79 mmole, 1.0 eq.)를 첨가하였다. 이를 상온에서 4시간 교반하여 반응시켰다. 셀라이트 필터로 리튬 클로라이드(LiCl)를 제거한 후, 생성물을 건조시켜 위 화학식 1-13의 화합물((pentamethylcyclopentadienyl)(*n*-propylcyclopentadienyl) hafnium dichloride) 227 mg(수율: 58%)을 얻었다.

[132]  $^1H$  NMR로 위 화학식 1-13의 화합물의 구조를 확인하였다.

[133]  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 5.95-5.92 (m, 2H), 5.89-5.86 (m, 2H), 2.60 (t, 2H), 2.07 (s, 15H), 1.60-1.51 (m, 2H), 0.92 (t, 3H).

[134] 본 발명의 구체예에 따른 전이금속 화합물의 제조방법에 의해 비다리형의 비대칭 비스사이클로펜타디에닐 기를 갖는 전이금속 화합물을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 구체예에 따른 전이금속 화합물의 제조방법에 의해 제조된 전이금속 화합물은 올레핀 중합용 촉매의 제조에 사용될 수 있다.

### 산업상 이용가능성

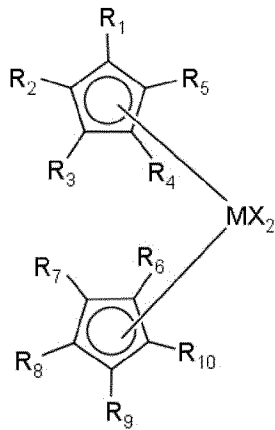
[135] 본 발명의 구체예에 따른 전이금속 화합물의 제조방법에 의해 비다리형의

비대칭 비스사이클로펜타디에닐 기를 갖는 전이금속 화합물을 용이하게 제조할 수 있다.

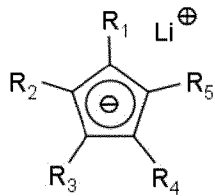
## 청구범위

[청구항 1] (1) 서로 다른 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 용매에 용해시키는 단계; (2) 단계 (1)에서 얻어진 용액에 아래 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)에서 얻어진 반응 혼합물에 아래 화학식 2로 표시되는 화합물과 아래 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 다른 하나를 첨가한 후 교반하에 반응시키는 단계를 포함하는, 아래 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법:

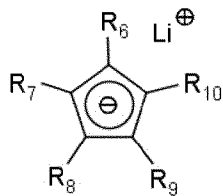
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

$MX_4$

위 화학식 1 내지 4에서, M은 각각 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

X는 각각 독립적으로 할로젠, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>2-20</sub> 알케닐, C<sub>2-20</sub> 알킬닐, C<sub>6-20</sub>

아릴,  $C_{1-20}$  알킬  $C_{6-20}$  아릴,  $C_{6-20}$  아릴  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{1-20}$  알킬아미도, 또는  $C_{6-20}$  아릴아미도이며,

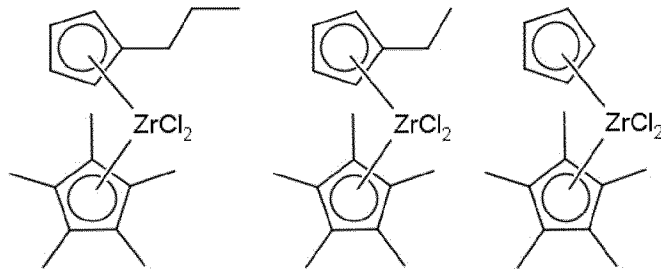
$R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{2-20}$  알케닐, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬  $C_{6-20}$  아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  헤테로알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{3-20}$  헤테로아릴, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬아미도, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴아미도, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  실릴이고,

$R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 인접한 기가 연결되어 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화  $C_{4-20}$  고리를 형성할 수 있다.

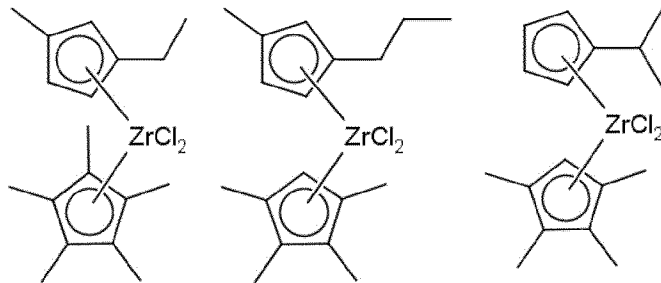
[청구항 2] 제1항에 있어서, M이 각각 지르코늄 또는 하프늄이고, X가 각각 할로젠 또는 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬이며,  $R_1$  내지  $R_5$ 와  $R_6$  내지  $R_{10}$ 이 각각 수소, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알케닐, 또는 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴인, 전이금속 화합물의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 위 화학식 1로 표시되는 화합물이 아래 화학식 1-1 내지 1-24로 표시되는 전이금속 화합물 중 적어도 하나인, 전이금속 화합물의 제조방법:

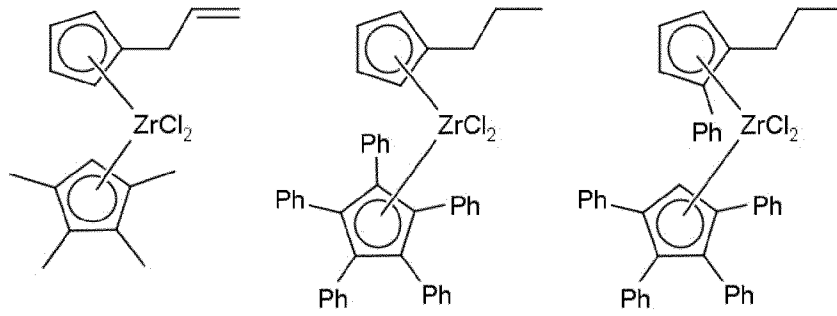
[화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]



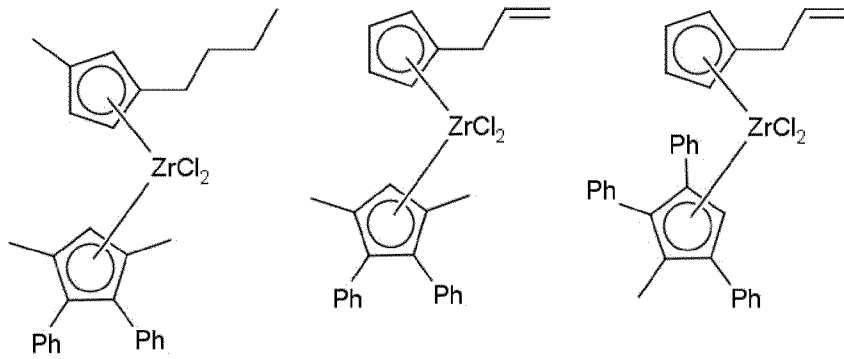
[화학식 1-4] [화학식 1-5] [화학식 1-6]



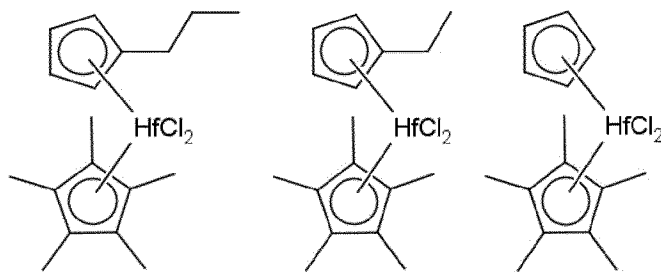
[화학식 1-7] [화학식 1-8] [화학식 1-9]



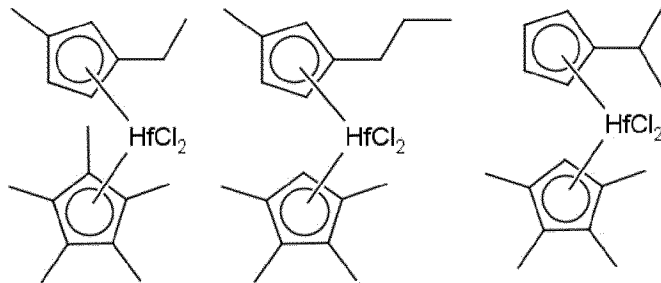
[화학식 1-10] [화학식 1-11] [화학식 1-12]



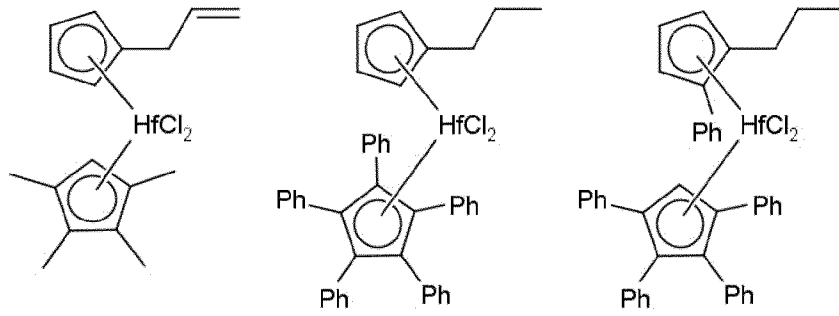
[화학식 1-13] [화학식 1-14] [화학식 1-15]



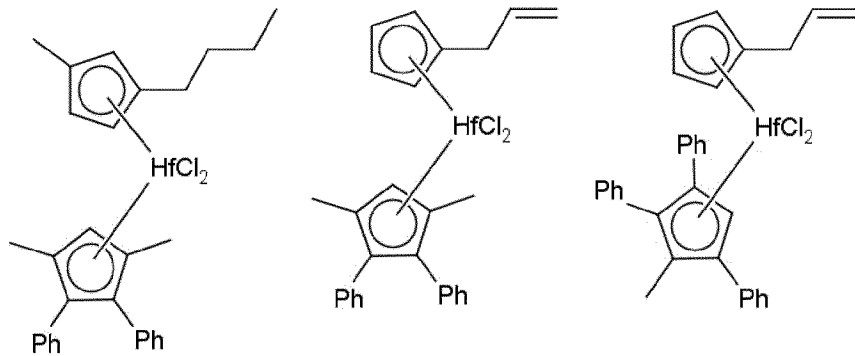
[화학식 1-16] [화학식 1-17] [화학식 1-18]



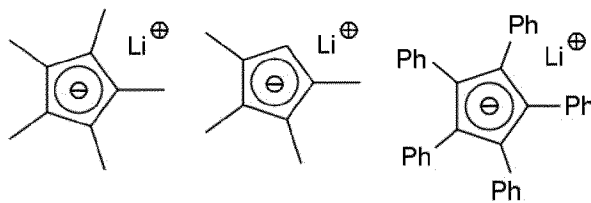
[화학식 1-19] [화학식 1-20] [화학식 1-21]



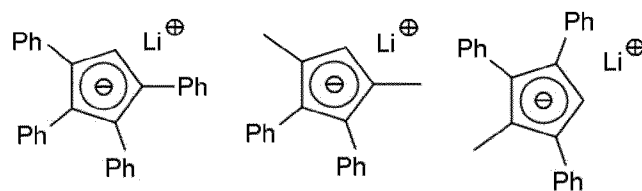
[화학식 1-22] [화학식 1-23] [화학식 1-24]



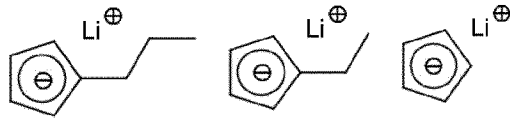
[청구항 4] 제1항에 있어서, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 아래 화학식 2-1 내지 2-6으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나인, 전이금속 화합물의 제조방법:  
[화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3]



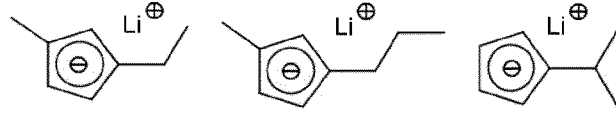
[화학식 2-4] [화학식 2-5] [화학식 2-6]



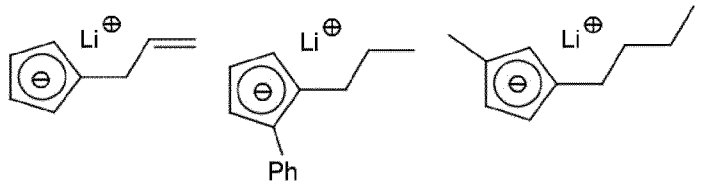
[청구항 5] 제1항에 있어서, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물이 아래 화학식 3-1 내지 3-9로 표시되는 화합물 중 적어도 하나인, 전이금속 화합물의 제조방법:  
[화학식 3-1] [화학식 3-2] [화학식 3-3]



[화학식 3-4] [화학식 3-5] [화학식 3-6]



[화학식 3-7] [화학식 3-8] [화학식 3-9]



- [청구항 6] 제1항에 있어서, 용매가 헥산, 펜탄, 톨루엔, 벤젠, 디클로로메탄, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란, 아세톤 및 에틸아세테이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 위 화학식 4로 표시되는 화합물이  $ZrCl_4$  또는  $HfCl_4$ 인, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 위 단계 (2)에서 반응 온도가  $-30^{\circ}C$  내지  $120^{\circ}C$ 이고, 반응 시간이 1 내지 24시간인, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 위 단계 (3)에서 반응 온도가  $-30^{\circ}C$  내지  $80^{\circ}C$ 이고, 반응 시간이 1 내지 24시간인, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 위 화학식 2로 표시되는 화합물이 단계 (1)에서 사용되고, 위 화학식 3으로 표시되는 화합물이 단계 (3)에서 사용되는, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 위 화학식 2로 표시되는 화합물 대 위 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비가 10:1~1:10의 범위인, 전이금속 화합물의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, (4) 위 단계 (3)에서 얻어진 반응혼합물로부터 필터로 미반응물 및/또는 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 전이금속 화합물의 제조방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/002733

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07F 7/00(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 7/00(2006.01); C07C 17/00(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 4/649(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08F 4/76(2006.01)  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) & keywords: 폴리올레핀(polyolefin), 비다리형(non-bridged), 촉매(catalyst), 메탈로센(metallocene), 비스사이클로펜타디에닐(biscyclopentadienyl)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BUTAKOFF, K. A. et al. New titanium and zirconium sandwich and half-sandwich complexes containing the C5Me4CH2CH2CH=CH2 (Cp=) ligand. Polyhedron. 1996, vol. 15, no. 3, pp. 489-499. See pages 490, 494 and 497; and formula 1.	1-12
A	KR 10-2013-0070912 A (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 June 2013 (2013-06-28) See claims 1-11.	1-12
A	WO 2018-067289 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 12 April 2018 (2018-04-12) See claims 1, 8 and 10.	1-12
A	KR 10-1725004 B1 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 18 April 2017 (2017-04-18) See entire document.	1-12
A	KR 10-1566328 B1 (LG CHEM, LTD.) 05 November 2015 (2015-11-05) See entire document.	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>14 June 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 June 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2021/002733**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0583822 B1 (DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD.) 25 May 2006 (2006-05-25) See entire document.	1-12
<hr/>		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2021/002733**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2013-0070912	A	28 June 2013	KR	10-1355052	B1	29 January 2014
WO	2018-067289	A1	12 April 2018	CN	109790240	A	21 May 2019
				EP	3523337	A1	14 August 2019
				EP	3523337	A4	05 August 2020
				SG	11201901900	A	29 April 2019
				US	10882932	B2	05 January 2021
				US	2018-0094088	A1	05 April 2018
KR	10-1725004	B1	18 April 2017	CN	109415450	A	01 March 2019
				EP	3450467	A1	06 March 2019
				EP	3450467	A4	15 January 2020
				JP	2019-515997	A	13 June 2019
				JP	6804559	B2	23 December 2020
				US	2019-0263942	A1	29 August 2019
				WO	2017-188602	A1	02 November 2017
KR	10-1566328	B1	05 November 2015	CN	105518033	A	20 April 2016
				CN	105518033	B	05 September 2017
				EP	3006471	A1	13 April 2016
				EP	3006471	A4	18 January 2017
				EP	3006471	B1	18 October 2017
				JP	2017-524730	A	31 August 2017
				JP	6458138	B2	23 January 2019
				US	2016-0194422	A1	07 July 2016
				US	9701774	B2	11 July 2017
				WO	2015-186952	A1	10 December 2015
KR	10-0583822	B1	25 May 2006	KR	10-0533888	B1	06 December 2005
				KR	10-2003-0085390	A	05 November 2003
				KR	10-2004-0061917	A	07 July 2004
				US	2003-0207757	A1	06 November 2003

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>C07F 7/00(2006.01)i; C08F 4/6592(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/00(2006.01); C07C 17/00(2006.01); C07F 17/00(2006.01); C08F 10/00(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 4/649(2006.01); C08F 4/6592(2006.01); C08F 4/76(2006.01) 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) & 키워드: 폴리올레핀(polyolefin), 비다리형(non-bridged), 촉매(catalyst), 메탈로센(metallocene), 비스사이클로펜타다이에닐(biscyclopentadienyl)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	BUTAKOFF, K. A. 등, "New titanium and zirconium sandwich and half-sandwich complexes containing the C5Me4CH2CH2CH=CH2 (Cp=) ligand", Polyhedron, 1996, 제15권, 제3호, 페이지 489-499 페이지 490, 494, 497; 도식 1	1-12
A	KR 10-2013-0070912 A (대림산업 주식회사) 2013.06.28 청구항 1-11	1-12
A	WO 2018-067289 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2018.04.12 청구항 1, 8, 10	1-12
A	KR 10-1725004 B1 (한화케미칼 주식회사) 2017.04.18 전체 문헌	1-12
A	KR 10-1566328 B1 (주식회사 엔지화학) 2015.11.05 전체 문헌	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "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		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2021년06월14일(14.06.2021)	2021년06월14일(14.06.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	정다원	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0583822 B1 (대림산업 주식회사) 2006.05.25 전체 문헌	1-12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0070912 A	2013/06/28	KR 10-1355052 B1	2014/01/29
WO 2018-067289 A1	2018/04/12	CN 109790240 A	2019/05/21
		EP 3523337 A1	2019/08/14
		EP 3523337 A4	2020/08/05
		SG 11201901900 A	2019/04/29
		US 10882932 B2	2021/01/05
		US 2018-0094088 A1	2018/04/05
KR 10-1725004 B1	2017/04/18	CN 109415450 A	2019/03/01
		EP 3450467 A1	2019/03/06
		EP 3450467 A4	2020/01/15
		JP 2019-515997 A	2019/06/13
		JP 6804559 B2	2020/12/23
		US 2019-0263942 A1	2019/08/29
		WO 2017-188602 A1	2017/11/02
KR 10-1566328 B1	2015/11/05	CN 105518033 A	2016/04/20
		CN 105518033 B	2017/09/05
		EP 3006471 A1	2016/04/13
		EP 3006471 A4	2017/01/18
		EP 3006471 B1	2017/10/18
		JP 2017-524730 A	2017/08/31
		JP 6458138 B2	2019/01/23
		US 2016-0194422 A1	2016/07/07
		US 9701774 B2	2017/07/11
		WO 2015-186952 A1	2015/12/10
KR 10-0583822 B1	2006/05/25	KR 10-0533888 B1	2005/12/06
		KR 10-2003-0085390 A	2003/11/05
		KR 10-2004-0061917 A	2004/07/07
		US 2003-0207757 A1	2003/11/06