(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 3 월 15 일 (15.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/048175 A1

(51) 국제특허분류:
C07C 29/94 (2006.01) *B01J 23/62* (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
C07C 35/14 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009715

(22) 국제출원일: 2017 년 9 월 5 일 (05.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0115851 2016 년 9 월 8 일 (08.09.2016) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼주식회사 **(LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로5길 51, Seoul (KR).

(72) 발명자: **차미선 (CHA, Mi Sun)**; 34121 대전시 유성구 대덕대로590번길 12-13, 307호, Daejeon (KR). **최성환 (CHOI, Seong Hwan)**; 34070 대전시 유성구 지족북로 60, 209동 302호, Daejeon (KR). **김성민 (KIM, Sung Min)**; 34127 대전시 유성구 죽동로279번길 53-4, 203호, Daejeon (KR). **박성준 (PARK, Sung Joon)**; 34121 대전시 유성구 대덕대로590번길 12-13, 410호, Daejeon (KR). **윤찬영 (YUN, Chan Yeong)**; 34120 대전시 유성구 가정로 65, 109동 206호, Daejeon (KR). **최영헌 (CHOI, Young Heon)**; 34118 대전시 유성구 가정로 43, 109동 1401호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,3-CYCLOHEXANEDIMETHANOL

(54) 발명의 명칭: 1, 3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method allowing the majority of reactants to participate in a reaction such that a high conversion rate can be implemented, increasing the efficiency and the economic efficiency of the reaction by further simplifying a reaction process, and enabling a high-purity 1,3-cyclohexanedimethanol to be provided while minimizing by-products within a shorter time. Specifically, the method for preparing 1,3-cyclohexanedimethanol can comprise a step of reducing 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid in the presence of a metal catalyst, which is fixed to a silica support and comprises a ruthenium (Ru) compound, a tin (Sn) compound, and a platinum (Pt) compound in a weight ratio of 1 :0.8-1.2 : 1.2-2.4, respectively.

(57) 요약서: 본 발명은, 반응물 대부분을 반응에 참여시켜 높은 전환율을 구현할 수 있으며, 반응 공정을 보다 단순화하여 반응의 효율 및 경제성을 높이고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 1,3-사이클로헥산 디메탄올을 제공할 수 있는 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 1, 3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법은 실리카 담체에 고정되고, 루테늄 (Ru) 화합물, 주석 (Sn) 화합물 및 백금 (Pt) 화합물 이 1 :0.8 내지 1.2 : 1.2 내지 2.4 의 중량비로 포함된 금속 촉매의 존재 하 에, 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계를 포함할 수 있다.

WO 2018/048175 A1

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법

【기술분야】

본 발명은 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 반응물 대부분을 반응에 참여시켜 높은 전환율을 구현할 수 있으며, 반응 공정을 보다 단순화하여 반응의 효율 및 경제성을 높이고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제공할 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

종래에 알려져 있던 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법은 이소프탈산의 에스테르화 반응을 통해 디메틸이소프탈레이트를 생성한 후, 이를 이용하여 수소화 반응을 진행시켜 상당한 고온, 고압으로 1,3-디메틸사이클로헥산 디카르복실레이트를 거쳐 1,3-사이클로헥산디메탄올을 합성하는 방법이다. 하지만, 이러한 기술은 공정단계가 복잡하고 고압이 요구 되어 비경제적인 문제가 발생되는 단점들이 있다.

일본공개공보 1991-184928호는 아크롬산 구리 촉매를 이용해 바륨 등의 알칼리 금속 조촉매 존재하에 1,3-사이클로헥산디카르복실산 디에틸헥실을 수소화 반응시켜 1,3-사이클로헥산디메탄올을 생성하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 제조방법은 1,3-사이클로헥산디카르복실산 디에틸헥실이라는 원료를 이용하고 있어 원료의 특수성으로 인해 원료 입수가 어렵다는 점과, 반응 방식상 다운플로우 방식이 채용되어 있어 공업적으로 불리하다.

미국등록특허 8877984호는 이소프탈산을 에스테르화 시킨 상태에서 수소화 반응을 거쳐 1,3- 사이클로헥산디메탄올을 생성하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 에스테르화 물질에서 두단계에 거쳐 순차적으로 수소화 반응을 진행해야 하여 공정이 복잡하며, 상당한 고압 및 시간이 소요되는 단점이 있다.

이에, 종래에 알려져 있던 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법을 대체할 수 있는 새로운 제조 공정 기술의 개발이 요구되고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

(특허문헌 1) 일본공개공보 제1991-184928호

(특허문헌 2) 미국등록특허 제8877984호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 명세서에서는, 실리카 담체에 고정되고, 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물이 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비로 포함된 금속 촉매의 존재 하에, 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

【과제의 해결 수단】

발명의 일 구현예에 따르면, 실리카 담체에 고정되고, 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물이 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비로 포 포함된 금속 촉매의 존재 하에, 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 지환족 디카르복실산을 직접적인 수소화 반응을 시켜 시클로알칸 디올을 합성하는 방법에 관한 연구를 진행하여, 특정한 담체에 고정되고, 특정한 활성 성분간 중량비율을 만족하는 금속 촉매를 사용하면, 기존 공정 대비 간소화된 공정을 통해, 상대적으로 온화한 온도 및 압력 조건에서 높은 전환율로서 고순도의 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제조할 수 있다라는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

구체적으로, 실리카 담체에 고정되고, 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 특정의 중량비로 포함한 금속 촉매를 사용하여 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키면, 반응물인 1,3-사이클로헥산디카르복시산이 거의 대부분 반응에 참여하여 높은 전환율을 구현할 수 있고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제공할 수 있다.

또한, 상기 일 구현예의 제조 방법에서는 상기 금속 촉매의 활성 성분이 특정의 실리카 담체에 고정되어 있는 상태로서 사용되는데, 상기 활성 성분이 실리카 담체에 고정됨에 따라 90%이상의 높은 반응 전환율을 확보하면서도 최종 제조된 결과물에서 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 89% 이상을 확보되는 결과를 구현할 수 있다. 이러한 효과는 실리카 담체의 기공특성에 따른 원활한 반응영향 등의 원인에 의한 것으로 보인다.

그리고, 상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법에 따르면, 1,3-사이클로헥산디카르복시산으로부터 1,3-사이클로헥산디메탄올을 합성하는 과정에서 부산물 생성이 미미하여 부산물을 분리 및 회수하는 추가적인 공정이나 단계를 생략할 수 있으며, 순도를 높이기 위한 정제 과정을 최소화 할 수 있다. 또한, 상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법은 상대적으로 단순화된 반응 공정 설계가 가능하고 보다 짧은 시간 내에 높은 수율로서 고순도의 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제공할 수 있어서 전체 제조 공정의 효율 및 경제성을 향상시킬 수 있다.

구체적으로, 상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법은 실리카 담체에 고정되고, 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물이 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비로 포함된 금속 촉매의 존재 하에, 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계를 포함할 수 있다.

상기 금속 촉매는 활성 성분으로 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 사용하며, 상기 활성 성분이 실리카 담체에 고정될 수 있다. 상술한 금속 촉매의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 다공성 담지체에 촉매활성금속을 담지할 때 일반적으로 사용되는 담지 방법에 의할 수 있다.

구체적으로, 상기 금속 촉매에 포함된 실리카 담체는 100 ㎡/g 내지 500 ㎡/g, 또는 200 ㎡/g 내지 300 ㎡/g, 또는 250 ㎡/g 내지 260 ㎡/g 의 비표면적을 가질 수 있다. 상기 실리카 담체의 비표면적이 너무 작으면, 반응물과 촉매와의 활성사이트가 줄어들어서 반응이 원활하게 작용하지 않거나 촉매의 중요한 역할을 하는 금속이 담체에 제대로 담지가 되지 못해 기공이 막히거나 부서지는 등의 현상이 발생할 수 있다. 또한, 상기 실리카

담체의 비표면적이 너무 크면, 촉매 금속의 분산도가 과다하게 높아져서 반응이 오히려 원활하게 진행되지 못할 수 있다.

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 전체 세공 용적이 2㎤/g 이하, 또는 0.5 ㎤/g 내지 2 ㎤/g, 또는 1 ㎤/g 내지 2 ㎤/g, 또는 1 ㎤/g 내지 1.5 ㎤/g, 또는 1 ㎤/g 내지 1.1 ㎤/g 일 수 있다. 상기 세공 용적의 측정 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 BET측정법을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 전체 세공 용적이 너무 크면, 반응물과 촉매와의 작용속도가 너무 활발한 나머지 부반응물이 과량으로 생성되거나 활성 성분인 금속의 분산이 충분히 이루어지지 않아서 반응물과 촉매의 접촉 효율이 크게 저하되어 반응이 오히려 원활하게 진행되지 못할 수 있다.

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 평균 기공직경은 80 Å 내지 200 Å, 또는 100 Å 내지 120 Å 일 수 있다. 상기 평균 기공직경이란, 상기 실리카 담체에 함유된 다양한 직경의 기공에 대한 직경의 평균값을 의미한다.

상기 실리카 담체는 실리카, 실리카-알루미나 및 실리카-마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

또한, 실리카 담체의 함수율은 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 담체의 '함수율'이라 함은 담체의 전체 중량에 대하여 담체 내에 포함되어 있는 수분의 중량을 백분율로 나타낸 것으로 정의한다.

촉매를 담지시키기 전 실리카 담체는 평균기후조건의 습도에서 자연적으로 흡습하여 10 중량% 이하의 수분을 포함할 수 있다. 실리카 담체의 함수율이 너무 높으면, 금속성분의 용해를 위한 담지용액의 부피가 줄어 과도하게 짙은 농도에서 촉매를 제조할 경우, 분산도가 감소할 수 있으며, 별도 건조 공정을 통해 실리카 담체의 함수율을 필요한 만큼 낮추어 사용할 수 있다. 다만, 별도의 건조 공정을 적용하는 것은 촉매 제조상의 비용에 대하여 경제적인 관점에서 생략 또는 추가할 수 있다.

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체는 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 그 구조 및 형상도 다양할 수 있다. 예를 들면, 나노 또는 마이크로 크기의 외경을 가지는 입자부터 압출에 의해 가공된 수 밀리미터 크기

의 가공된 펠렛(Pellet) 형태 일 수 있으며, 그 모양 및 크기에는 제한이 없다.

이와 같이, 상기 금속 촉매에서 활성성분을 담지시키는 담지체로 실리카 담체를 사용함에 따라, 종전에 사용되던 제올라이트나 활성탄에 비해, 선택성과 내구성이 향상된 촉매를 제조할 수 있는 기술적 장점을 가질 수 있다. 제올라이트 담체의 경우, 구조적으로 포함하고 있는 알루미늄 성분이 용출되어 미세 기공구조가 붕괴되는 단점이 존재하며, 용출된 알루미늄 성분이 반응계 내부에서 부반응을 일으키거나 분리 및 정제 단계에서 불필요한 물질로 작용할 수 있다. 활성탄 담체의 경우, 그 특성상 고온의 열처리 과정을 적용할 수 없으며, 금속 활성성분과의 결합력이 상대적으로 약하기 때문에 활성성분이 분리되어 유실될 가능성이 높은 단점이 존재한다.

한편, 활성성분으로서 상기 금속 촉매에 포함되는 루테늄은 디카르복실산을 1차 알코올로 전환시키는 역할을 하는 것으로 보이며, 주석은 합성 결과물인 알코올의 선택도를 높이는 역할을 하는 것으로 보이며, 백금은 촉매의 활성도를 높여서 부반응을 억제하는 역할을 하는 것으로 보인다.

상기 금속 촉매의 존재 하에 1,3-사이클로헥산디카르복실산을 환원시키면, 1,3-사이클로헥산디메탄올을 포함한 반응 결과물을 형성할 수 있다.

상기 금속 촉매는 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비, 또는 1:0.9 내지 1.1: 1.6 내지 2.0, 또는 1:0.95 내지 1.05: 1.7 내지 1.9의 중량비로 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 금속 촉매는 루테늄(Ru) 화합물에 함유된 루테늄(Ru), 주석(Sn) 화합물에 함유된 주석(Sn) 및 백금(Pt) 화합물에 함유된 백금(Pt)을 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비, 또는 1:0.9 내지 1.1: 1.6 내지 2.0, 또는 1:0.95 내지 1.05: 1.7 내지 1.9의 중량비로 포함할 수 있다.

후술하는 실시예 등에서 확인되는 바와 같이, 상기 특정된 중량비로 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 포함한 금속 촉매를 사용함에 따라서, 반응물로 사용된 1,3-사이클로헥산디카르복실산 거의 대부분을 반응에 참여시켜 높은 전환율을 구현할 수 있으며, 최종 제조되는 반응 결과물 중 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도를 높게 유지할 수

있다.

상기 루테늄(Ru) 화합물은 루테늄 금속 자체, 루테늄의 유기염 또는 루테늄의 무기염(예를 들어, 할로겐화물 또는 할로겐화수화물 등)을 의미한다. 이러한 내용은 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물에 대해서도 동일하다.

상기 금속 촉매는 상기 루테늄(Ru) 화합물 0.5 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 1.5 중량%를 포함할 수 있다. 상기 금속 촉매 내에서 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량은 상기 루테늄 화합물의 함량 및 상기 금속 화합물간의 중량비로서 결정될 수 있다.

상기 금속 촉매 중 상기 루테늄 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량이 너무 낮으면, 상기 환원 반응의 효율이 떨어지거나 종 제조되는 반응 결과물 중 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 저하될 수 있고, 미반응 카르복실산 또는 무수 카르복실산이 생성됨으로써 반응 수율이 저하될 수 있고, 최종 반응 결과물을 분리 또는 회수할 때 효율이 저하되거나 에너지 소비가 과다해질 수 있다.

또한, 상기 금속 촉매 중 상기 루테늄 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물의 함량이 너무 높으면, 부가적인 반응이 과량으로 발생하여 1차알콜 형태, 이들의 가수분해 또는 이에 상응하는 알칸이 형성되어, 반응 수율이 저하되거나 최종 반응 결과물이 순도가 낮아질 수 있으며, 상기 생성된 부산물을 제거하기 위해서는 여러 단계의 공정이 추가적으로 진행되어야 하기 때문에 공정의 경제성 또한 저하될 수 있다.

특히, 상기 금속 촉매에서는 반응물로 사용된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 환원과정에 대해 높은 전환율 및 선택도를 구현할 수 있도록, 종래에 비해 과량의 백금(Pt) 화합물을 활성 성분으로 포함할 수 있다. 이에 따라, 루테늄(Ru)이나 주석(Sn)에 비해 소량의 백금(Pt)을 함유한 종래 금속 촉매를 사용한 경우에 비해 보다 향상된 전환율 및 선택도를 구현할 수 있다.

특히, 상기 금속 촉매는 상기 백금(Pt) 화합물 100 중량부 대비 주석(Sn) 화합물 30 중량부 내지 80 중량부, 또는 40 중량부 내지 70 중량부를 포함할 수 있다. 상기 백금(Pt) 화합물 100 중량부 대비 주석(Sn) 화합물이

30 중량부 미만으로 지나치게 소량 함유되면, 주석 화합물에 의한 알코올의 선택도 향상 효과가 충분히 구현되기 어렵고, 상기 백금(Pt) 화합물 100 중량부 대비 주석(Sn) 화합물이 80 중량부 초과로 지나치게 과량 함유되면, 상대적으로 백금에 의한 촉매 활성 향상 효과가 충분히 구현되지 못해 반응물인 1,3-사이클로헥산디카르복시산의 전환율이 약 20% 내지 30%로 크게 감소하면서, 생성물중 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도 또한 약 20% 내지 30%로 감소할 수 있다.

또한, 상기 금속 촉매는 상기 백금(Pt) 화합물 100 중량부 대비 루테늄(Ru) 화합물 또한 30 중량부 내지 80 중량부, 또는 40 중량부 내지 70 중량부로 포함할 수 있다.

한편, 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계에서는 다양한 환원 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 및 수소 기체를 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계에서는 지환족 카르복실산의 환원 반응에 사용되는 것으로 알려진 방법, 반응 조건 및 장치를 큰 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 50 ℃ 내지 350 ℃, 또는 100 ℃ 내지 300 ℃ 의 온도 및 30 bar 내지 150 bar, 또는 40 bar 내지 120 bar의 압력 조건에서 수행될 수 있다.

구체적으로, 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 상기 금속 촉매 및 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산이 존재하는 반응기 내부를 비활성 기체의 대기로 전환한 이후에 수소 기체를 도입하고 내부 온도를 승온하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.

즉, 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 상기 금속 촉매 및 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 비활성기체 분위기 하에 반응기 내부에서 혼합하는 단계; 상기 반응기에 수소 기체를 도입하는 단계; 및 상기 반응기의 온도를 승온하여, 환원 반응을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 비활성기체라 함은, 주기율표 상의 18족 기체 성분뿐 아니라, 상기 수소화 반응에 직접적으로 영향을 미치지 않는 다른 기체, 예를 들어

질소기체 등을 모두 포함하는 의미이다.

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계에서, 반응물인 1,3-사이클로헥산디카르복시산과 금속 촉매, 그리고 반응 용매가 혼합된 반응계 중에서 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 100중량부 대비 상기 금속 촉매 10 중량부 내지 300 중량부, 또는 50 중량부 내지 300 중량부, 또는 50 중량부 내지 200 중량부를 사용할 수 있다.

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 대비 상기 금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 낮으면, 상기 환원 반응의 효율이 떨어지거나 종 제조되는 반응 결과물 중 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 저하될 수 있고, 촉매함량이 미달되면 반응장치의 생산효율이 저하되고 최종산물을 얻은 후 분리/회수할 때 장치의 효율저하나 에너지 소비가 과다해질 수 있다.

또한, 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 대비 상기 금속 촉매의 함량 또는 사용량이 너무 높으면, 반응 진행 과정에서 부산물이 과량 발생되기 때문에 이를 제거하려면 여러 단계의 공정이 추가적으로 진행되어야 하기 때문에 비경제적이며, 최종 제조되는 결과물의 순도가 저하될 수 있다.

한편, 상기 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법에서는, 반응물로 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 사용하여 직접적인 환원반응을 진행함으로써, 공정이 단일단계로 빠르게 완결될 수 있으며, 2이상의 다단계 공정을 진행하지 않기 때문에 생산성 및 경제성 등의 공정 효율이 향상될 수 있다.

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 반응물 자체가 직접 환원 반응을 할 수도 있으며 반응물이 용매 상에 존재하는 상태에서 환원 반응이 일어날 수 있다.

상기 사용 가능한 용매의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 물이나 유기 용매를 사용할 수 있다. 상기 유기 용매의 예로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로파놀(propanol), 사이클로 헥사놀(cyclohexanol) 등의 지방족 알코올(alcohol)류, 헥산(hexane), 사이클로헥산(cyclohexane) 등의 지방족 탄화수소류, 에테르(diethyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르(ether), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 유기 용매의 사용량은 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어

반응물인 1,3-사이클로헥산디카르복시산의 중량 대비 10% 내지 1,000%로 사용될 수 있다.

상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법에서는 상기 환원 반응 단계가 완료되는 시점에서 사용한 촉매를 분리한 후 반응 결과물을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 정제에 사용될 수 있는 방법이 크게 한정되는 것은 아니나, 증류법, 추출법 및 크로마토그래피법 등에 따라 분리 및 정제를 할 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법은 하기 수학식에 의해 정의되는 전환율이 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 99% 이상, 또는 90% 내지 100%, 또는 95% 내지 100%, 또는 99% 내지 100%일 수 있다.

[수학식]

전환율(%) = [(투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))-(반응 후 남은 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))]/[투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%)]*100

상기 수학식에 의한 전환율이 높을수록 반응물로서 투입된 1,3-사이클로헥산디카르복시산이 반응을 진행했다는 것으로 볼 수 있으며, 상기 일 구현예의 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법이 높은 전환율을 만족함에 따라, 금속 촉매에 의해 높은 반응성을 가짐을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 반응물 대부분을 반응에 참여시켜 높은 전환율을 구현할 수 있으며, 반응 공정을 보다 단순화하여 반응의 효율 및 경제성을 높이고, 보다 짧은 시간 안에 부산물을 최소화하면서도 고순도의 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제공할 수 있는 제조 방법이 제공될 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.

<제조예: 금속 촉매의 제조>

제조예1

염화주석 2수화물과 염화루테늄 3수화물 및 염화백금산 6수화물을 칭량하여 0.1 노르말 농도의 염화수소 수용액에 용해시켜 금속 전구체 용액을 제조하였다. 실리카 담지체[비표면적: 약 255 ㎡/g, 전체 세공 용적이 1.03 ㎤/g, 평균 세공 직경이 110 Å]의 내부기공 부피만큼 금속 전구체 용액을 떨어뜨려 촉매를 담지 시킨 후, 120 ℃ 에서 12시간 건조 시켰다. 이후 공기 조건 하에서 600 ℃에서 소성하여 루테늄, 주석, 백금이 복합금속 형태로 담지된 촉매를 얻었다.(루테늄(Ru), 주석(Sn) 및 백금(Pt)의 중량비는 하기 표1에 기재된 바와 같다)

제조예2

루테늄(Ru), 주석(Sn) 및 백금(Pt)의 중량비는 하기 표1과 같이 달리한 점을 제외하고, 상기 제조예1과 동일하게 금속 촉매를 제조하였다.

제조예3

루테늄(Ru), 주석(Sn) 및 백금(Pt)의 중량비는 하기 표1과 같이 달리한 점을 제외하고, 상기 제조예1과 동일하게 금속 촉매를 제조하였다.

제조예4

실리카 담지체 대신 Y-제올라이트를 사용한 점을 제외하고, 상기 제조예1과 동일하게 금속 촉매를 제조하였다.

<실시예 1 내지 2: 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조>

실시예 1

교반기를 갖춘 500ml 고압반응기에 상기 제조예1에서 얻어진 금속 담지 촉매, 1,3-사이클로헥산디카르복시산, 및 이온교환수를 하기 표1의 중량비율을 만족하도록 충전하였다. 상기 고압반응기 내의 대기를 실온에서 질소로 대체한 후 수소 기체를 고압반응기 내로 도입하면서 상기 고압반응기 내부 온도를 210 ℃로 상승시켜, 100bar의 압력에서 수소 첨가 반응을 수행하였다. 이때, 상기 고압반응기 내부에서의 교반속도를 350rpm으로 고정하

고 3시간 동안 반응을 진행하였다. 상기 반응시간에 도달한 상태에서 반응기 내부를 상온으로 냉각시키고, 반응기를 해체하여 반응 결과물을 채취하였다. 상기 반응 결과물을 농축 회전증발기를 사용하여 물을 증류 제거시킴으로써 최종 결과물 1,3-사이클로헥산디메탄올을 얻었다.

실시예 2

하기 표1과 같이, 1,3-CHDA 20wt%를 충전하고 3.5시간 동안 반응을 진행한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제조하였다.

<비교예 1 내지 3: 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조>

비교예1

상기 제조예2에서 얻어진 금속담지촉매를 충전한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제조하였다.

비교예2

상기 제조예3에서 얻어진 금속 담지 촉매를 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제조하였다.

비교예3

상기 제조예4에서 얻어진 금속 담지 촉매를 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 1,3-사이클로헥산디메탄올을 제조하였다.

<실험예 : 실시예 및 비교예에서 얻어진 1,3-사이클로헥산디메탄올의 물성 측정>

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 1,3-사이클로헥산디메탄올의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1 에 나타내었다.

실험예1 : 전환율 및 선택도

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 최종 결과물에 대하여 기체크로마

토그래피를 이용하여 반응물질(1,3-사이클로헥산디카르복시산)의 전환율 및 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도를 측정하였다.

구체적으로, 반응물질(1,3-사이클로헥산디카르복시산)의 환원 반응(수소 첨가 반응)에 의하여 얻어진 반응 결과물을 메탄올로 희석하였다. 상기 희석된 용액의 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하여 하기 수학식에 따라 선택도 및 전환율을 구하였다. 하기 수학식에서 각각의 수치는 몰비(%)로 단위를 환산하여 적용하였다.

선택도(%) = [(1,3-사이클로헥산디메탄올의 함량(mol%)/반응 결과물의 함량(mol%)) * 100]

전환율(%) = [(투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))-(반응 후 남은 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))]/[투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%)]*100

< 기체 크로마토그래피(GC) 조건>

1) 컬럼: Agilent 19091J-413 (컬럼 길이 : 30m 내부직경 : 0.32mm 필름두께 : 0.25 ㎛)

2) GC 장치: 기체 크로마토그래피 모델 Agilent 7890

3) 캐리어 기체: 헬륨

4) 검출기: 화염 이온화 검출기(FID)

【표 1】

실시예 및 비교예의 실험예1 결과

구분	반응물 (반응계 중 wt%)	촉매			시간	전환율 (%)	선택도 (%)		
	1,3-CHDA	Ru/Sn/Pt (담지 촉매중 wt%)	담지체	(반응계 중 wt%)	h	1,3-CHDA	1,3-CHDM	HMCA	기타
실시예1	10	1/1/1.8	실리카	20	3	100	97.7	2.3	0
실시	20	1/1/1.8	실리카	20	3.5	100	89.5	2.5	8.0

예2									
비교예1	10	1/1/0.6	실리카	20	3	28.8	21.5	64.2	14.3
비교예2	10	1/1/0	실리카	20	3	14.3	0	69.9	30.1
비교예3	10	1/1/1.8	Y-제올라이트	20	3	100	60.3	1.2	38.5

상기 표1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서는 반응물인 1,3-사이클로헥산디카르복시산이 100% 전환되었고, 생성되는 결과물 중 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 90%이상이라는 점이 확인되었다. 실시예 2의 경우 반응하는 1,3-사이클로헥산디카르복시산의 양을 증량하여도 100%의 전환율을 보이며 생성된 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도도 89% 이상으로 우수하다는 것을 알 수 있다.

이에 반하여, 반응물 및 촉매의 투입량은 유지하면서, 담지된 백금금속량을 감소시킨 촉매를 사용하였을 경우, 비교예 1에서 보는 바와 같이 전환율의 감소가 보이며, 최종 제조되는 결과물 또한 선택도가 크게 저하됨을 확인하였다. 백금금속이 담지되지 않은 촉매를 사용한 비교예2의 경우에도 전환률이 14% 수준까지 낮아졌으며, 1,3-사이클로헥산디메탄올이 생성되지 않았음을 확인 할 수 있다.

또한, 담지체로 제올라이트계 화합물을 사용한 비교예3은 1,3-사이클로헥산디메탄올의 선택도가 60.3%로 매우 낮게 나타나, 특정 실리카 담체를 사용한 실시예에서 높은 선택도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

【청구범위】

【청구항 1】

실리카 담체에 고정되고, 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물이 1:0.8 내지 1.2: 1.2 내지 2.4의 중량비로 포함된 금속 촉매의 존재 하에, 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체가 100 ㎡/g 내지 500 ㎡/g의 비표면적을 갖는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 전체 세공 용적이 2㎤/g 이하인, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 평균 기공직경이 80 Å 내지 200 Å인, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매에 포함되는 실리카 담체의 함수율은 0.1 중량% 내지 10 중량%인, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 상기 루테늄(Ru) 화합물 0.5 중량% 내지 10 중량%

를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 상기 백금(Pt) 화합물 100 중량부 대비 주석(Sn) 화합물 30 중량부 내지 80 중량부를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 및 수소 기체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 50 ℃ 내지 350 ℃에서 수행되는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산을 환원시키는 단계는 30 bar 내지 150 bar의 압력에서 수행되는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 1,3-사이클로헥산디카르복시산 100중량부 대비 상기 금속 촉매 10 중량부 내지 300 중량부를 사용하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 루테늄(Ru) 화합물, 주석(Sn) 화합물 및 백금(Pt) 화합물을 1:0.9 내지 1.1: 1.6 내지 2.0의 중량비로 포함하는, 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

하기 수학식에 의해 정의되는 전환율이 90% 이상인 1,3-사이클로헥산디메탄올의 제조 방법:

[수학식]

전환율(%) = [(투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))-(반응 후 남은 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%))]/[투입된 1,3-사이클로헥산디카르복실산의 함량(mol%)]*100.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/009715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/94(2006.01)i, C07C 29/17(2006.01)i, C07C 35/14(2006.01)i, B01J 23/62(2006.01)i, B01J 23/46(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 29/94; C07C 31/27; C07C 27/04; C07C 27/24; C07C 29/153; C07C 29/156; C07C 69/608; C07C 31/13; B01J 35/10; B01J 23/42; C07C 29/17; C07C 35/14; B01J 23/62; B01J 23/46

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: ruthenium, tin, platinum, catalyst, silica carrier, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedimethanol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1619399 B1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 10 May 2016 See claims 1, 6, 10 and 12; paragraphs [0029], [0040] and [0093].	1-13
Y	KR 10-1999-0064411 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) 05 August 1999 See claims 1-3; example I-1; example II-9.	1-13
Y	JP 4595158 B2 (MITSUBISHI GAS CHEM. CO., INC.) 08 December 2010 See claim 1; paragraphs [0016]-[0017] and [0032].	1-13
Y	KR 10-2008-0098758 A (ISU CHEMICAL CO., LTD.) 12 November 2008 See claims 1 and 8.	1-13
Y	US 6294703 B1 (HARA, Yoshinori et al.) 25 September 2001 See column 2, lines 32-42; example 1; claims 1-16.	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
29 NOVEMBER 2017 (29.11.2017)	**29 NOVEMBER 2017 (29.11.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/009715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1619399 B1	10/05/2016	CN 106164028 A	23/11/2016
		EP 3118181 A1	18/01/2017
		JP 2017-515656 A	15/06/2017
		KR 10-1577362 B1	14/12/2015
		KR 10-1639487 B1	13/07/2016
		KR 10-1659171 B1	22/09/2016
		KR 10-2015-0062911 A	08/06/2015
		US 2017-0107164 A1	20/04/2017
		US 9663426 B2	30/05/2017
		WO 2015-156582 A1	15/10/2015
KR 10-1999-0064411 A	05/08/1999	BR 9710457 A	17/08/1999
		CN 100089082 C	14/08/2002
		CN 1223631 A	21/07/1999
		EP 0922690 A1	16/06/1999
		EP 0922690 A4	03/05/2000
		EP 0922690 B1	03/12/2003
		JP 3108736 B2	13/11/2000
		KR 10-0240545 B1	15/01/2000
		KR 10-0252680 B1	15/04/2000
		KR 10-0252681 B1	15/04/2000
		TW 575544 B	11/02/2004
		US 6187968 B1	13/02/2001
		WO 98-00383 A1	08/01/1998
JP 4595158 B2	08/12/2010	JP 2001-300327 A	30/10/2001
KR 10-2008-0098758 A	12/11/2008	KR 10-0874775 B1	19/12/2008
US 6294703 B1	25/09/2001	JP 03726504 B2	14/12/2005
		JP 03921877 B2	30/05/2007
		JP 2000-051701 A	22/02/2000
		JP 2000-080053 A	21/03/2000

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/009715

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 29/94(2006.01)i, C07C 29/17(2006.01)i, C07C 35/14(2006.01)i, B01J 23/62(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 29/94; C07C 31/27; C07C 27/04; C07C 27/24; C07C 29/153; C07C 29/156; C07C 69/608; C07C 31/13; B01J 35/10; B01J 23/42; C07C 29/17; C07C 35/14; B01J 23/62; B01J 23/46

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: 루테늄, 주석, 백금, 촉매, 실리카 담체, 1,3-사이클로헥산디카르복시산, 1,3-사이클로헥산디메탄올

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1619399 B1 (롯데케미칼 주식회사) 2016.05.10 청구항 1, 6, 10 및 12; 단락 [0029], [0040] 및 [0093] 참조.	1-13
Y	KR 10-1999-0064411 A (신니혼리카 가부시키가이샤) 1999.08.05 청구항 1-3; 실시예 I-1; 실시예 II-9 참조.	1-13
Y	JP 4595158 B2 (MITSUBISHI GAS CHEM. CO., INC.) 2010.12.08 청구항 1; 단락 [0016]-[0017] 및 [0032] 참조.	1-13
Y	KR 10-2008-0098758 A (이수화학 주식회사) 2008.11.12 청구항 1 및 8 참조.	1-13
Y	US 6294703 B1 (HARA, YOSHINORI 등) 2001.09.25 컬럼 2, 라인 32-42; 실시예 1; 청구항 1-16 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
2017년 11월 29일 (29.11.2017)	2017년 11월 29일 (29.11.2017)

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

심사관
남의호
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/009715

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1619399 B1	2016/05/10	CN 106164028 A	2016/11/23
		EP 3118181 A1	2017/01/18
		JP 2017-515656 A	2017/06/15
		KR 10-1577362 B1	2015/12/14
		KR 10-1639487 B1	2016/07/13
		KR 10-1659171 B1	2016/09/22
		KR 10-2015-0062911 A	2015/06/08
		US 2017-0107164 A1	2017/04/20
		US 9663426 B2	2017/05/30
		WO 2015-156582 A1	2015/10/15
KR 10-1999-0064411 A	1999/08/05	BR 9710457 A	1999/08/17
		CN 100089082 C	2002/08/14
		CN 1223631 A	1999/07/21
		EP 0922690 A1	1999/06/16
		EP 0922690 A4	2000/05/03
		EP 0922690 B1	2003/12/03
		JP 3108736 B2	2000/11/13
		KR 10-0240545 B1	2000/01/15
		KR 10-0252680 B1	2000/04/15
		KR 10-0252681 B1	2000/04/15
		TW 575544 B	2004/02/11
		US 6187968 B1	2001/02/13
		WO 98-00383 A1	1998/01/08
JP 4595158 B2	2010/12/08	JP 2001-300327 A	2001/10/30
KR 10-2008-0098758 A	2008/11/12	KR 10-0874775 B1	2008/12/19
US 6294703 B1	2001/09/25	JP 03726504 B2	2005/12/14
		JP 03921877 B2	2007/05/30
		JP 2000-051701 A	2000/02/22
		JP 2000-080053 A	2000/03/21