

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 10월 3일 (03.10.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/147485 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 209/86 (2006.01) C07C 211/27 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01) B01J 23/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002481
- (22) 국제출원일: 2013년 3월 26일 (26.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0031195 2012년 3월 27일 (27.03.2012) KR
- (71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 427-801 경기도 과천시 별양상가 2로 42, 코오롱타워, Gyeonggi-do (KR). 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이상득 (LEE, Sang Deuk); 138-160 서울시 송파구 가락동 166-2 에스케이허브파크 1304호, Seoul (KR). 안병성 (AHN, Byoung Sung); 138-240 서울시 송파구 신천동 장미아파트 10-207, Seoul (KR). 이현주 (LEE, Hyun Joo); 423-030 경기도 광명시 철산동 235

주공아파트 809-103, Gyeonggi-do (KR). 주인범 (JU, In Bum); 137-060 서울시 서초구 방배동 530-70, Seoul (KR). 조민식 (CHO, Min Sik); 143-301 서울시 광진구 자양 4동 202-13호, Seoul (KR). 김석수 (KIM, Seok Soo); 427-030 경기도 과천시 원문동 4, 래미안슈르아파트 325-403, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

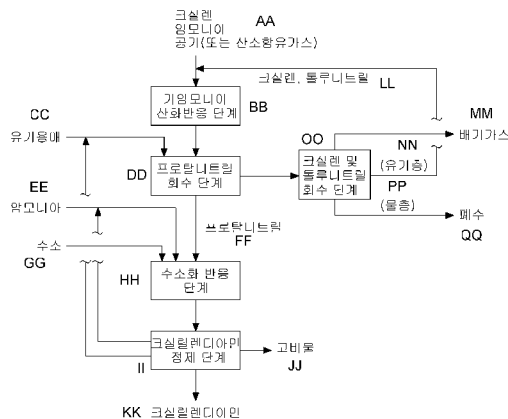
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING XYLYLENEDIAMINE

(54) 발명의 명칭: 크실릴렌디아민의 제조방법



- AA ... Xylene ammonia air (or oxygen-containing gas)
BB ... Ammoxidation reaction step
CC ... Organic solvent
DD ... Phthalonitrile collection step
EE ... Ammonia
FF ... Phthalonitrile
GG ... Hydrogen
HH ... Hydrogenation reaction step
II ... Xylylenediamine purification step
JJ ... Component having high boiling point
KK ... Xylylenediamine
LL ... Xylene, tolunitrile
MM ... Exhaust gas
NN ... Organic layer
OO ... Xylene and tolunitrile collection step
PP ... Water layer
QQ ... Waste water

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing xylylenediamine from xylene, the economical and eco-friendly method comprising: cooling a reaction-produced gas produced from an ammoxidation reaction in order to selectively deposit phthalonitrile; and easily collecting unreacted xylene, tolunitrile, and ammonia and reusing same as reacting raw materials, thereby improving process yield.

(57) 요약서: 본 발명은 크실렌으로부터 크실릴렌디아민을 제조하는 방법에 있어서, 가압암모니아 산화반응에 의해 생성된 반응생성가스를 냉각하여 프탈로니트릴을 선택적으로 석출하고, 미반응 크실렌, 톨루니트릴 및 암모니아를 쉽게 회수하여 반응원료로 재사용함으로써 공정 수율을 향상시킨, 경제적이고 친환경적인 크실릴렌디아민의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2013/147485 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 크실릴렌디아민의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 크실렌 (xylenes)을 가암모니아 산화 (ammoxidation)시켜 얻은 프탈로니트릴 (phthalonitriles)을 수소화하여 크실릴렌디아민 (xylylenediamines)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 크실릴렌디아민은 폴리아미드 수지, 에폭시 경화제의 원료 또는 이소시아네이트 제조용 중간체로서 유용하며, 크실렌을 가암모니아 산화반응 (ammoxidation)시켜 프탈로니트릴을 합성하고, 상기 프탈로니트릴을 수소화하여 합성된다.
- [3] 종래에 크실릴렌디아민을 제조하는데 있어서, 일본의 미쓰비시가스케미칼 (MGC)은 미국특허공보 제6,476,269호에서 크실렌을 암모니아 및 산소와 반응시켜 프탈로니트릴이 주생성물인 반응생성가스를 합성하는 가암모니아 산화반응 단계, 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 흡수탑 등의 장치를 이용하여 유기용매에 직접 접촉시켜 프탈로니트릴을 선택적으로 유기용매에 용해하여 회수하는 프탈로니트릴 포집 단계, 유기용매에 포집된 프탈로니트릴을 수소화하여 크실릴렌디아민을 합성하는 수소화반응 단계, 그리고 수소화반응 생성물을 증류 및 추출하여 크실릴렌디아민을 회수하는 크실릴렌디아민 정제 단계를 포함하는 크실릴렌디아민 제조방법을 제안하고 있고, MGC는 미국특허공보 제6,646,163호에서 크실렌의 가암모니아 산화반응 단계, 유기용매에 의한 프탈로니트릴 포집 단계, 유기용매에 포집된 프탈로니트릴에서 고비점의 불순물을 1차 분리하여 제거하고 유기용매를 포함한 저비점 물질을 2차 분리하여 제거하는 프탈로니트릴 정제 단계, 정제 프탈로니트릴의 수소화에 의한 크실릴렌디아민의 합성 단계를 포함하는 크실릴렌디아민 제조방법을 제안하고 있으며, 미국특허공보 제7,915,452호와 미국특허공개공보 제2010/0168474호에도 상기 미국특허공보 제6,646,163호와 유사한 방법을 제시하고 있다. 다만 미국특허공보 제7,915,452호는 유기용매에 포집된 프탈로니트릴에서 고비점 불순물은 분리하지 않고 유기용매를 포함한 저비점 물질만 분리하여 제거한 후 수소화하는 것을 특징으로 하고 있고, 미국특허공개공보 제2010/0168474호는 유기용매에 포집된 프탈로니트릴에서 저비점 물질을 분리하여 제거한 용융 프탈로니트릴에 액체 암모니아를 가해 용해시키고 고비점의 불용성분을 분리한 후 수소화하는 것을 특징으로 하고 있다. 또한, BASF는 미국특허공보 제7,323,598호, 제7,363,610호, 제7,528,284호 및 제7,541,497호에서 MGC와 유사한 크실릴렌디아민 제조방법을 제안하고 있으며, 이 특허들은 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)을 프탈로니트릴 포집용매로

사용하는 것을 특징으로 하고 있다.

- [4] 상기의 크실릴렌디아민 제조방법들과 같이, 크실렌의 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 흡수탑에서 유기용매에 직접 접촉시켜 프탈로니트릴을 용해하여 회수하는 것을 특징으로 하는 제조방법들은 유기용매에 의한 프탈로니트릴 포집 단계에서 유기용매, 미반응 크실렌, 가암모니아 산화반응의 중간체인 톨루니트릴 (tolunitrile) 등이 상당량 배가스에 수반되어 흡수탑의 상부로 유출되는 문제점을 가지고 있다. 배가스에서 유기용매와 크실렌, 톨루니트릴을 회수할 수는 있으나, 회수한 혼합물에서 유기용매와 원료로 재사용할 수 있는 크실렌 및 톨루니트릴을 경제적으로 분리하는 것은 매우 어렵기 때문에 유기용매 등을 함유한 배가스는 소각 등의 방법을 이용하여 처리한 후 대기로 방출시킬 수밖에 없는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 크실렌의 가암모니아 산화반응을 통해 대응하는 프탈로니트릴을 합성하고, 합성된 프탈로니트릴을 수소화하여 크실릴렌디아민을 제조하는 방법으로써, 유기용매의 손실이 거의 없고, 미반응 크실렌 및 톨루니트릴의 회수가 용이하며, 공정이 단순한 경제적인 크실릴렌디아민을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 크실렌으로부터 크실릴렌디아민을 제조하는 방법에 있어서,
- [7] (1) 크실렌을 촉매 하에서 암모니아 및 산소함유가스와 반응시켜 프탈로니트릴을 함유하는 반응생성가스를 제조하는 가암모니아 산화반응 단계;
- [8] (2) 상기 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여 프탈로니트릴을 선택적으로 석출시킨 후, 석출된 프탈로니트릴을 유기용매로 용해하는 프탈로니트릴 회수 단계;
- [9] (3) 상기 (2)단계에 의해서 프탈로니트릴이 석출되고 남은 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여, 상기 반응생성가스 중의 물, 크실렌 및 톨루니트릴을 응축시키고, 증분리된 유기층을 상기 (1)단계의 가암모니아 산화반응 단계의 원료로 재이용하는 크실렌 및 톨루니트릴 회수 단계;
- [10] (4) 상기 (2)단계에서 얻은 프탈로니트릴이 용해된 용액에 액체 암모니아를 첨가한 후, 수소화하여 크실릴렌디아민을 합성하는 수소화반응 단계; 및
- [11] (5) 상기 (4)단계에서 얻은 크실릴렌디아민을 함유하는 수소화반응 생성물에서 암모니아, 유기용매 및 고비물을 분리하여 고순도 크실릴렌디아민을 얻는 크실릴렌디아민 정제 단계를 포함하는 크실릴렌디아민의 제조방법을 제공한다.
- [12] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (1) 단계의 상기 촉매는 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 안티모니 (Sb), 몰리브덴 (Mo), 철 (Fe) 및 텅스텐 (W)으로 이루어진

균으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물일 수 있으며, 상기 산소함유가스는 산소를 함유한 공기, 불활성 가스로 희석된 공기 또는 산소일 수 있다.

- [13] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (2) 단계의 냉각은 80°C 내지 프탈로니트릴의 승화온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 (2) 단계의 유기용매는 방향족 탄화수소, 포화지환족 탄화수소, 헥테로고리 화합물, 방향족 니트릴, 헥테로고리 니트릴, 이미다졸류, 톨루니트릴류, 메틸벤질아민류, 크실릴렌디아민류, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 메시틸렌 및 수도규멘으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다.

- [14] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (3) 단계의 냉각은 0°C 내지 50°C 범위에서 수행될 수 있으며, 상기 (4) 단계의 수소화반응은 촉매하, 40°C 내지 150°C 범위의 온도, 및 3 내지 30 MPa 범위의 압력하에서 수행될 수 있고, 상기 (4) 단계의 수소화반응에 사용되는 촉매는 니켈 또는 코발트 함유 촉매인 것이 바람직하다.

- [15] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (5) 단계에서 분리한 암모니아는 상기 (4) 단계의 수소화반응 단계로 순환시켜 재이용하고, 상기 (5) 단계에서 분리한 유기용매는 상기 (2) 단계의 프탈로니트릴 회수 단계로 순환시켜 재이용될 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 크실릴렌디아민 제조방법은, 가암모니아 산화반응의 반응생성가스로부터 미반응 크실렌 및 톨루니트릴을 쉽게 회수할 수 있으므로 반응원료로 재사용할 수 있고, 유기용매의 손실을 줄임으로써 친환경적이고 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우에 대한 개략도이다.
[18] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 가암모니아 산화반응에 사용한 반응기의 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 이하, 본 발명의 더욱 상세하게 설명한다.
[20] 본 발명은 크실렌으로부터 프탈로니트릴을 제조하는 방법에 있어서, 크실렌의 가암모니아 산화반응에 의해 합성된 반응생성가스를 냉각하면 프탈로니트릴이 승화하여 선택적으로 석출되고, 톨루니트릴을 크실렌과 함께 가암모니아 산화반응의 원료로 사용하면, 크실렌만 사용할 경우에 비하여 프탈로니트릴의 수율이 향상되며, 유기용매에 용해시킨 프탈로니트릴 용액에 암모니아를 첨가하고, 수소화하면 99% 이상의 프탈로니트릴의 전환률 및 97% 이상의 수율로 크실릴렌디아민을 합성할 수 있고, 크실릴렌디아민과 비점이 유사하여 분리하기 어려운 부산물인 시아노벤질아민 (cyanobenzylamine)의 수율을 500

ppm 이하로 제어할 수 있다는 사실에 기초하여 착안된 것이다.

- [21] 본 발명에 따른 크실릴렌디아민의 제조방법은,
- [22] (1) 크실렌을 촉매 하에서 암모니아 및 산소함유가스와 반응시켜 프탈로니트릴을 함유하는 반응생성가스를 제조하는 가암모니아 산화반응 단계;
- [23] (2) 상기 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여 프탈로니트릴을 선택적으로 석출시킨 후, 석출된 프탈로니트릴을 유기용매로 용해하는 프탈로니트릴 회수 단계;
- [24] (3) 상기 (2)단계에 의해서 프탈로니트릴이 석출되고 남은 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여, 상기 반응생성가스 중의 물, 크실렌 및 톨루니트릴을 응축시키고, 증분리된 유기층을 상기 (1)단계의 가암모니아 산화반응 단계의 원료로 재이용하는 크실렌 및 톨루니트릴 회수 단계;
- [25] (4) 상기 (2)단계에서 얻은 프탈로니트릴이 용해된 용액에 액체 암모니아를 첨가한 후, 수소화하여 크실릴렌디아민을 합성하는 수소화반응 단계; 및
- [26] (5) 상기 (4)단계에서 얻은 크실릴렌디아민을 함유하는 수소화반응 생성물에서 암모니아, 유기용매 및 고비물을 분리하여 고순도 크실릴렌디아민을 얻는 크실릴렌디아민 정제 단계를 포함한다.
- [27] 상기 (1) 단계에서, 상기 가암모니아 산화반응에는 공지의 고정층 촉매 또는 유동층 촉매가 사용될 수 있으며, 특히, 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 안티모니 (Sb), 몰리브덴 (Mo), 철 (Fe) 및 텅스텐 (W)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물 촉매가 바람직하고, 반응원료로는 크실렌, 암모니아 및 산소함유가스로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 물질이 공급될 수 있으며, 이때, 상기 크실렌은 o-크실렌 (o-xylene), m-크실렌 (m-xylene) 및 p-크실렌 (p-xylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 크실렌 화합물이고, 이로부터 제조되는 프탈로니트릴은 o-프탈로니트릴 (o-phthalonitrile), 이소프탈로니트릴 (isophthalonitrile), 및 테레프탈로니트릴 (terephthalonitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프탈로니트릴이며, 특히, 본 발명에 따른 방법은, 원료 크실렌으로 m-크실렌을 공급하여 이소프탈로니트릴을 제조하는데 더욱 바람직하다.
- [28] 상기 (1) 단계에 사용된 반응원료 중 크실렌의 공급량은 0.01 내지 1.0 kg/(h · kg-촉매)(반응기에 충전한 촉매 단위 질량 (kg) 당 공급되는 크실렌의 단위 시간당 질량 유량 (kg/h))인 것이 바람직한데, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.3 kg/(h · kg-촉매) 범위인 것이 크실렌 공급량 범위 내에서 프탈로니트릴의 수율이 양호하다. 또한, 크실렌의 일부를 톨루니트릴로 대체하여 크실렌과 톨루니트릴의 혼합물로 공급하는 것도 가능하며, 혼합물 중 톨루니트릴의 농도는 특별히 제한이 없으나, 50 wt% 이하가 적당하다.
- [29] 상기 (1) 단계에 사용된 반응원료 중 암모니아의 공급량은 크실렌 1 몰에 대하여 2 내지 30 몰일 수 있으나, 2 내지 15 몰에서 프탈로니트릴의 수율이 더욱 양호하고, 상기 산소함유가스는 산소를 함유한 공기, 불활성 가스로 희석된 공기

또는 산소일 수 있으며, 산소함유가스에 포함되어 공급되는 산소의 양은 크실렌 1 몰에 대하여 3 몰 이상일 수 있으나, 바람직하게는 3 내지 30 몰, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 몰인 것이 프탈로니트릴의 수율이 양호하고 공시수율이 높다.

- [30] 상기 (1) 단계의 반응은 300°C 내지 500°C 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 350°C 내지 470°C의 온도 및 상압 내지 300 kPa의 압력하에서 수행될 수 있는데, 상기 온도 및 압력 범위 내에서 크실렌의 전환률이 양호하고, 이산화탄소, 시안화수소 및 벤조니트릴 등과 같은 부산물이 억제되어 프탈로니트릴을 고수율로 제조할 수 있다.
- [31] 상기 (1) 단계에서 생성된 반응생성가스는, 프탈로니트릴, 미반응 크실렌, 톨루니트릴, 수증기, 암모니아, 공기, 이산화탄소 등으로 구성되어 있으며, 상기 (2) 단계의 냉각은 80°C 내지 프탈로니트릴의 승화온도 범위에서 수행될 수 있으나, 100°C 내지 프탈로니트릴의 승화온도 보다 10°C 낮은 온도가 좀 더 바람직하며, 프탈로니트릴을 석출하기 위한 냉각장치로는 코일형 열교환기, 원통형 열교환기 등이 있으나 특별히 제한이 없고, (2) 단계의 유기용매로는 방향족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 헤테로고리 화합물 (heterocyclic compound), 방향족 니트릴, 헤테로고리 니트릴, 이미다졸류, 톨루니트릴류, 메틸벤질아민류, 크실릴렌디아민류, N-메틸-2-피롤리돈, 메시틸렌 및 수도구멘으로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있으며, 이미다졸류, 메틸벤질아민류, 크실릴렌디아민류가 좀 더 바람직한데, 상기 용매는 프탈로니트릴에 대한 용해도가 높거나, 크실릴렌디아민 제조공정에서 생성되는 물질이며, 프탈로니트릴의 수소화 반응에 비활성이므로 분리하지 않고 수소화 반응의 용매로 직접 사용할 수 있는 장점을 가진다.
- [32] 상기 (3) 단계의 냉각은 0°C 내지 50°C 범위일 수 있으며, 5°C 내지 40°C 범위에서 수행되는 되는 것이 크실렌 및 톨루니트릴의 회수율을 높이고, 에너지 비용을 낮출 수 있어 경제적이므로 좀 더 바람직하고, (3) 단계에서 응축된 응축액은 크실렌과 톨루니트릴이 주성분인 유기층과 물이 주성분인 물층으로 층 분리될 수 있으며, 상기 유기층은 가암모니아 산화반응 단계에 반응원료로 사용이 가능하다.
- [33] 상기 (4) 단계의 수소화반응은, 촉매가 충전된 고정층 반응기 또는 열교환이 가능한 다관 반응기에서 수행될 수 있으며, 고정층 반응기를 사용하는 경우, 반응열을 제거하기 위해 반응생성물의 순환과 더불어 냉각기를 필요로 한다.
- [34] 본 발명에 따른, 상기 (4) 단계의 수소화반응은 촉매하, 40°C 내지 150°C 범위의 온도, 및 3 내지 30 MPa 범위의 압력하에서 수행될 수 있으며, 60°C 내지 130°C 범위의 온도, 및 5 내지 15 MPa 범위의 압력하에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 (4) 단계의 수소화반응에 사용되는 촉매는 니켈 또는 코발트 함유 촉매일 수 있으며, 주로 지지체에 담지된 형태로 사용되고, 상기 (4) 단계의 수소화반응에 사용되는 프탈로니트릴은 o-프탈로니트릴, 이소프탈로니트릴 및

테레프탈로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프탈로니트릴이며, 특히, 본 발명에 따른 방법은, 프탈로니트릴로 이소프탈로니트릴을 공급하여 m-크실릴렌디아민을 제조하는데 더욱 바람직하고, 상기 (4) 단계의 프탈로니트릴의 공급량은 0.01 내지 1.0 kg/(h · kg-축매)일 수 있으며, 바람직하게는 0.03 내지 0.3 kg/(h · kg-축매) 범위인 것이 프탈로니트릴 공급량 범위 내에서 크실릴렌디아민의 수율이 양호하고, 암모니아의 공급량은 프탈로니트릴 1 중량에 대하여 0.5 내지 50 중량일 수 있으나, 바람직하게는 1 내지 10 중량인 것이 이러한 암모니아 공급량 범위 내에서 부반응이 억제되고 크실릴렌디아민의 수율이 양호하며, 본 발명에 따른, 상기 (4) 단계의 수소화반응은 암모니아, 유기용매 등의 저비물, 크실릴렌디아민 및 고비물을 함유하고 있다.

- [35] 상기 (5) 단계의 정제는, 증류 또는 증발 과정을 거쳐 수행될 수 있으며, 회분식 또는 연속식 모두 가능하다. 상기 증류과정에는 충전탑, 다단탑 등 통상의 증류탑이 사용될 수 있으며, 증류탑을 이용하여 크실릴렌디아민을 분리하는 경우, 암모니아와 유기용매 등 저비물이 먼저 탑정으로 분리되고, 이어서 크실릴렌디아민이 탑정으로 분리 · 정제되고, 고비물은 탑저로 제거될 수 있으며, 상기 증류과정은 상압 이하에서 이루어질 수 있으며, 0.03 MPa 이하의 압력인 것이 바람직한데, 증류 압력이 상기 범위를 벗어나면 크실릴렌디아민의 분해 및 중합에 의해 고비물이 형성되며, 크실릴렌디아민의 회수율이 낮아진다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [37] 실시예 1.
- [38] 도 1에 나타낸 공정흐름에 따라 가암모니아 산화반응, 프탈로니트릴 회수, 크실렌 및 톨루니트릴 회수, 수소화반응, 크실릴렌디아민 정제 실험을 수행하였다.
- [39] m-크실렌의 가암모니아 산화반응은 도 2에 나타낸 반응구역이 2개인 관형 반응기를 사용하여 실시하였다. 외경 25.4 mm인 관형 반응기의 제 1 반응구역과 제 2 반응구역에 각각 38 g과 54 g의 바나듐 함유 촉매를 충전하였다. 반응기의 제 1 반응구역에는 9.0 g/h의 m-크실렌, 암모니아 및 공기를 공급하고, 제 2 반응구역에는 공기만을 공급하여 반응을 수행하였다. 제 1 반응구역에 공급한 m-크실렌 대비 암모니아의 몰비는 4, 산소의 몰비는 2이었다. 제 2 반응구역에 공급한 공기량은 제 1 반응구역에 공급한 공기량의 175% (제 1 반응구역에 공급한 m-크실렌 대비 산소의 몰비는 3.5)이었다. 반응기 냉각은 용융염 욕조 (bath)를 사용하였다. 용융염 온도 383°C에서 제 1 반응구역의 열점 온도는 418°C, 제 2 반응구역의 열점 온도는 431°C이었고, 반응압력은 상압이었다.

- [40] 가암모니아 산화반응의 반응생성가스는 100°C의 냉매가 순환되는 첫 번째 열교환기와 10°C의 냉매가 순환되는 두 번째 열교환기에 차례로 통과시켰다. 첫 번째 열교환기에는 이소프탈로니트릴이 고체상태로 석출되었고, 두 번째 열교환기에는 크실렌 및 중간체 m-톨루니트릴 (m-tolunitrile)이 주성분인 유기층과 물이 주성분인 물층으로 충분히 분리된 응축액이 포집되었다. 2개의 열교환기에 포집된 내용물을 분석한 결과, 반응원료인 m-크실렌 100 몰에 대해 이소프탈로니트릴 61.0 몰과 m-톨루니트릴 16.6 몰이 생성되었고, m-크실렌 3.7 몰이 회수되었다. 첫 번째 열교환기에 포집된 이소프탈로니트릴은 유기용매인 1-메틸 이미다졸에 용해시켜 회수하였다. 1-메틸 이미다졸의 온도는 60°C, 사용량은 중량비로 이소프탈로니트릴의 약 4배이었다.
- [41] 1-메틸 이미다졸에 녹인 이소프탈로니트릴 용액을 코발트 함유 촉매 100 g이 충전된 외경 25.4 mm의 관형 반응기에 30 g/h의 유량으로 공급하였다. 또한 반응기에는 암모니아도 12 g/h의 속도로 공급하였다. 반응 압력은 8 MPa, 반응 온도는 105°C이었다. 반응생성물을 분석한 결과, m-크실릴렌디아민의 수율은 98%이었다.
- [42] 수소화반응 생성물은 회분증류장치를 이용하여 분리하였다. 암모니아, 1-메틸 이미다졸 등 저비물을 먼저 분리·제거한 후, m-크실릴렌디아민을 탑정으로 회수하였다. 회수한 m-크실릴렌디아민의 순도는 99.9% 이상이었으며, 불순물로 3-시아노벤질아민 300 ppm, 이소프탈로니트릴 50 ppm이 함유되어 있었다.
- [43] 실시예 2.
- [44] 실시예 1과 동일한 가암모니아 산화 반응기에서 이소프탈로니트릴 합성반응을 수행하였다. 단, m-크실렌 대신 m-크실렌이 72 mol%이고 m-톨루니트릴이 28 mol%인 혼합물을 반응기에 공급하였다. 용융염 온도 385°C에서 제1 반응구역의 열점 온도는 434°C, 제2 반응구역의 열점 온도는 418°C이었고, 반응압력은 상압이었다.
- [45] 가암모니아 산화반응의 반응생성가스는 100°C의 냉매가 순환되는 열교환기와 10°C의 냉매가 순환되는 열교환기에 차례로 통과시켰다. 2개의 열교환기에 포집된 내용물을 분석한 결과, 반응원료인 m-크실렌과 m-톨루니트릴 혼합물 100 몰에 대해 이소프탈로니트릴은 71.4 몰이 생성되었고, m-톨루니트릴 13.6 몰과 m-크실렌 1.5 몰이 회수되었다.

청구범위

[청구항 1]

크실렌으로부터 크실릴렌디아민을 제조하는 방법에 있어서,
 (1) 크실렌을 촉매 하에서 암모니아 및 산소함유가스와 반응시켜 프탈로니트릴을 함유하는 반응생성가스를 제조하는 가암모니아 산화반응 단계;
 (2) 상기 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여 프탈로니트릴을 선택적으로 석출시킨 후, 석출된 프탈로니트릴을 유기용매로 용해하는 프탈로니트릴 회수 단계;
 (3) 상기 (2)단계에 의해서 프탈로니트릴이 석출되고 남은 가암모니아 산화반응의 반응생성가스를 냉각하여, 상기 반응생성가스 중의 물, 크실렌 및 톨루니트릴을 응축시키고, 충전리된 유기층을 상기 (1)단계의 가암모니아 산화반응 단계의 원료로 재이용하는 크실렌 및 톨루니트릴 회수 단계;
 (4) 상기 (2)단계에서 얻은 프탈로니트릴이 용해된 용액에 액체 암모니아를 첨가한 후, 수소화하여 크실릴렌디아민을 합성하는 수소화반응 단계; 및
 (5) 상기 (4)단계에서 얻은 크실릴렌디아민을 함유하는 수소화반응 생성물에서 암모니아, 유기용매 및 고비물을 분리하여 고순도 크실릴렌디아민을 얻는 크실릴렌디아민 정제 단계를 포함하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[청구항 2]

제 1항에 있어서, 상기 (1) 단계의 촉매는 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 안티모니 (Sb), 몰리브덴 (Mo), 철 (Fe) 및 텅스텐 (W)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[청구항 3]

제 1항에 있어서, 상기 (1) 단계의 산소함유가스는 산소를 함유한 공기, 불활성 가스로 희석된 공기 또는 산소인 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[청구항 4]

제 1항에 있어서, 상기 (2) 단계의 냉각은 80°C 내지 프탈로니트릴의 승화온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[청구항 5]

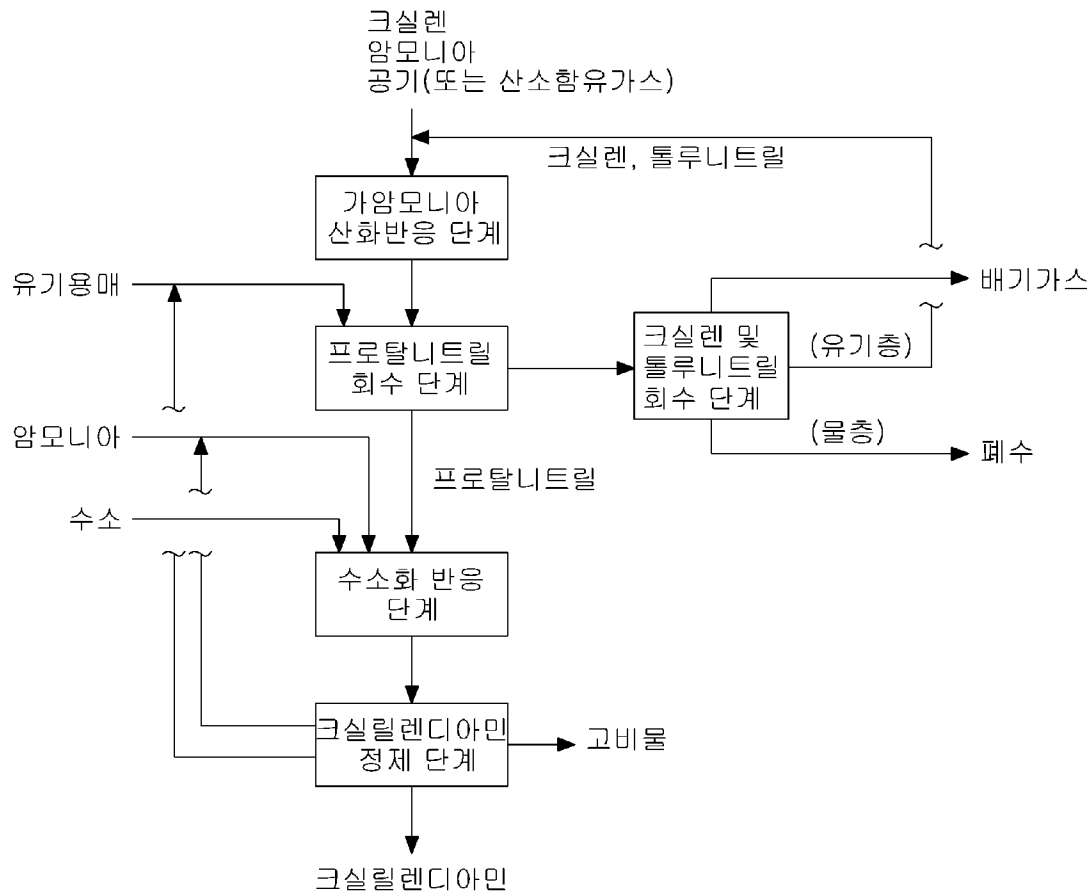
제 1항에 있어서, 상기 (2) 단계의 유기용매는 방향족 탄화수소, 포화지환족 탄화수소, 헥테로고리 화합물, 방향족 니트릴, 헥테로고리 니트릴, 이미다졸류, 톨루니트릴류, 메틸벤질아민류, 크실릴렌디아민류, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 메시틸렌 및 수도규벤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[청구항 6]

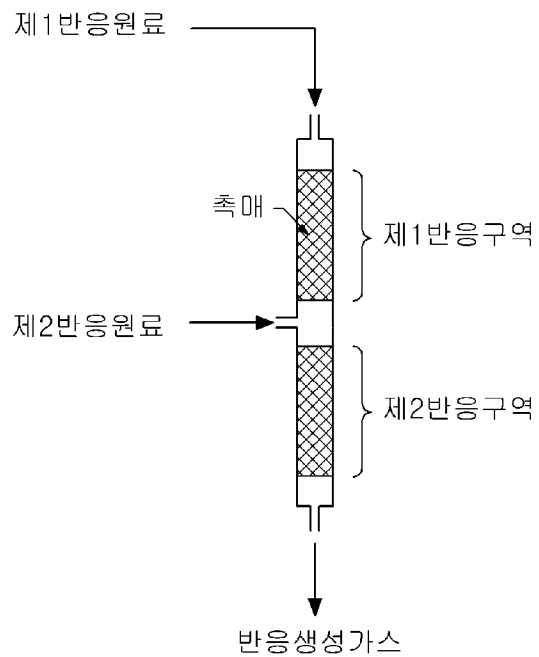
제 1항에 있어서, 상기 (3) 단계의 냉각은 0°C 내지 50°C 범위에서

- 수행되는 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 (4) 단계의 수소화반응은 촉매하, 40°C 내지 150°C 범위의 온도, 및 3 내지 30 MPa 범위의 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 촉매는 니켈 또는 코발트 함유 촉매인 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 (5) 단계에서 분리한 암모니아는 상기 (4) 단계의 수소화반응 단계로 순환시켜 재이용하고, 상기 (5) 단계에서 분리한 유기용매는 상기 (2) 단계의 프탈로니트릴 회수 단계로 순환시켜 재이용하는 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 크실렌은 o-크실렌 (o-xylene), m-크실렌 (m-xylene) 및 p-크실렌 (p-xylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 크실렌 화합물이고, 상기 프탈로니트릴은 o-프탈로니트릴, 이소프탈로니트릴 및 테레프탈로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프탈로니트릴 화합물이며, 상기 크실릴렌디아민은 o-크실릴렌디아민, m-크실릴렌디아민 및 p-크실릴렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 크실릴렌디아민인 것을 특징으로 하는 크실릴렌디아민의 제조방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/002481**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 209/86(2006.01)i, C07C 209/84(2006.01)i, C07C 211/27(2006.01)i, B01J 23/16(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 209/86; C07C 209/84; C07C 211/27; C07C 209/48; C07B 61/00; C07C 121/02; C07C 209/00; B01J 23/16

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: xylylenediamine, ammonotelic, phthalonitrile, tolunitrile, reuse, high purity, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4532491 B2 (BASF SE) 18 June 2010 See claims 1, 4, 11, 13 and 14; paragraph [0102]; and figures 1, 5.	1-10
Y	US 03862202 A (NORTON, Richard V. et al.) 21 January 1975 See abstract; column 1, lines 30 to 40; and claim 1.	1-10
A	US 7528284 B2 (HUGO, Randolph et al.) 05 May 2009 See abstract; and figures 1, 2.	1-10
A	WO 2006-001298 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. et al.) 05 January 2006 See claim 7.	1-10
A	JP 4858168 B2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 11 November 2011 See abstract; and the examples.	1-10
A	KR 10-2008-0033480 A (BASF SE) 16 April 2008 See abstract; and the examples.	1-10



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

12 JULY 2013 (12.07.2013)

Date of mailing of the international search report

12 JULY 2013 (12.07.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/002481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4532491 B2	18/06/2010	AT 376989 T	15/11/2007
		CN 1849291 A	18/10/2006
		CN 1849293 A	18/10/2006
		CN 1849293 C0	16/01/2008
		CN 1849295 A	18/10/2006
		CN 1849295 C0	16/01/2008
		DE 10341614 A1	28/04/2005
		DE 502004005385 D1	13/12/2007
		EP 1663942 A1	07/06/2006
		EP 1663942 B1	04/04/2007
		EP 1663943 A1	07/06/2006
		EP 1663943 B1	27/12/2006
		EP 1663944 A1	07/06/2006
		EP 1663944 B1	07/03/2007
		EP 1663945 A1	07/06/2006
		EP 1663945 B1	31/10/2007
		EP 1663946 A1	07/06/2006
		EP 1663946 B1	12/12/2007
		EP 1663947 A1	07/06/2006
		EP 1663947 B1	16/01/2008
		JP 2007-505066 A	08/03/2007
		JP 2007-505067 A	08/03/2007
		JP 2007-505068 A	08/03/2007
		JP 2007-505068 T	08/03/2007
		JP 2007-505073 A	08/03/2007
		JP 2007-533614 A	22/11/2007
		JP 2007-533616 A	22/11/2007
		JP 4406645 B2	03/02/2010
		JP 4488527 B2	23/06/2010
		JP 4488528 B2	23/06/2010
		JP 4495730 B2	07/07/2010
		JP 4499723 B2	07/07/2010
		KR 10-1103220 B1	05/01/2012
		KR 10-1106334 B1	18/01/2012
		US 2006-0258889 A1	16/11/2006
		US 2007-0010693 A1	11/01/2007
		US 2007-0027345 A1	01/02/2007
		US 2007-0088178 A1	19/04/2007
		US 2007-0088179 A1	19/04/2007
		US 2008-0091049 A1	17/04/2008
		US 7323597 B2	29/01/2008
		US 7323598 B2	29/01/2008
		US 7339080 B2	04/03/2008
		US 7368610 B2	06/05/2008
		US 7528284 B2	05/05/2009
		US 7541497 B2	02/06/2009
		WO 2005-026098 A1	24/03/2005
		WO 2005-026099 A1	24/03/2005
		WO 2005-026100 A1	24/03/2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/002481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2005-026101 A1	24/03/2005
		WO 2005-026102 A1	24/03/2005
		WO 2005-026103 A1	24/03/2005
		WO 2005-026104 A1	24/03/2005
		WO 2005-028417 A1	31/03/2005
US 03862202 A	21/01/1975	JP 1166050 C	08/09/1983
		JP 50-037746 A	08/04/1975
		JP 57054502 B	18/11/1982
US 7528284 B2	05/05/2009	AT 356109 T	15/03/2007
		CN 100345817 C	31/10/2007
		CN 100352800 C	05/12/2007
		CN 1849293 A	18/10/2006
		CN 1849293 C0	16/01/2008
		CN 1849294 A	18/10/2006
		CN 1849295 A	18/10/2006
		CN 1849295 C0	16/01/2008
		CN 1849296 A	18/10/2006
		DE 10341633 A1	28/04/2005
		DE 502004003174 D1	19/04/2007
		EP 1663942 A1	07/06/2006
		EP 1663942 B1	04/04/2007
		EP 1663943 A1	07/06/2006
		EP 1663943 B1	27/12/2006
		EP 1663944 A1	07/06/2006
		EP 1663944 B1	07/03/2007
		EP 1663945 A1	07/06/2006
		EP 1663945 B1	31/10/2007
		EP 1663946 A1	07/06/2006
		EP 1663946 B1	12/12/2007
		EP 1663947 A1	07/06/2006
		EP 1663947 B1	16/01/2008
		JP 2007-505066 A	08/03/2007
		JP 2007-505067 A	08/03/2007
		JP 2007-505067 T	08/03/2007
		JP 2007-505068 A	08/03/2007
		JP 2007-505073 A	08/03/2007
		JP 2007-533614 A	22/11/2007
		JP 2007-533616 A	22/11/2007
		JP 4406645 B2	03/02/2010
		JP 4488527 B2	23/06/2010
		JP 4488528 B2	23/06/2010
		JP 4495730 B2	07/07/2010
		JP 4499723 B2	07/07/2010
		JP 4532491 B2	25/08/2010
		KR 10-1103220 B1	05/01/2012
		KR 10-1106334 B1	18/01/2012
		US 2006-0258889 A1	16/11/2006
		US 2007-0010693 A1	11/01/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/002481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2007-0027345 A1	01/02/2007
		US 2007-0088178 A1	19/04/2007
		US 2007-0088179 A1	19/04/2007
		US 2008-0091049 A1	17/04/2008
		US 7323597 B2	29/01/2008
		US 7323598 B2	29/01/2008
		US 7339080 B2	04/03/2008
		US 7368610 B2	06/05/2008
		US 7541497 B2	02/06/2009
		WO 2005-026098 A1	24/03/2005
		WO 2005-026099 A1	24/03/2005
		WO 2005-026100 A1	24/03/2005
		WO 2005-026101 A1	24/03/2005
		WO 2005-026102 A1	24/03/2005
		WO 2005-026103 A1	24/03/2005
		WO 2005-026104 A1	24/03/2005
		WO 2005-028417 A1	31/03/2005
WO 2006-001298 A1	05/01/2006	CN 1972896 A	30/05/2007
		CN 1972896 B	22/08/2012
		CN 1972896 C0	30/05/2007
		EP 1760070 A1	07/03/2007
		EP 1760070 A4	21/05/2008
		EP 1760070 B1	15/02/2012
		JP 4858168 B2	18/01/2012
		JP W02006-001298 A1	05/01/2006
		US 2009-0192334 A1	30/07/2009
		US 7915452 B2	29/03/2011
JP 4858168 B2	11/11/2011	CN 1972896 A	30/05/2007
		CN 1972896 B	22/08/2012
		CN 1972896 C0	30/05/2007
		EP 1760070 A1	07/03/2007
		EP 1760070 A4	21/05/2008
		EP 1760070 B1	15/02/2012
		JP W02006-001298 A1	05/01/2006
		US 2009-0192334 A1	30/07/2009
		US 7915452 B2	29/03/2011
		WO 2006-001298 A1	05/01/2006
KR 10-2008-0033480 A	16/04/2008	CN 101277924 A0	01/10/2008
		CN 101277924 B	21/03/2012
		EP 1917232 A1	07/05/2008
		EP 1917232 B1	14/09/2011
		JP 2009-503018 A	29/01/2009
		US 2008-0161609 A1	03/07/2008
		US 7728174 B2	01/06/2010
		WO 2007-014901 A1	08/02/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07C 209/86(2006.01)i, C07C 209/84(2006.01)i, C07C 211/27(2006.01)i, B01J 23/16(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류 기제) C07C 209/86; C07C 209/84; C07C 211/27; C07C 209/48; C07B 61/00; C07C 121/02; C07C 209/00; B01J 23/16 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: 크실릴렌디아민, 가암모니아, 프탈로니트릴, 톨루니트릴, 재이용, 고순도, 촉매		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 4532491 B2 (BASF SE) 2010.06.18 청구항 제1항, 제4항, 제11항, 제13항, 제14항; 식별번호 [0102]; 및 도면 1, 5 참조.	1-10
Y	US 03862202 A (NORTON RICHARD V. 외 2명) 1975.01.21 요약; 1 컬럼, 30행 내지 40행; 및 청구항 제1항 참조.	1-10
A	US 7528284 B2 (HUGO RANDOLF 외 5명) 2009.05.05 요약; 및 도면 1, 2 참조.	1-10
A	WO 2006-001298 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 외 2명) 2006.01.05 청구항 제7항 참조.	1-10
A	JP 4858168 B2 (三菱瓦斯化學 株式會社) 2011.11.11 요약; 및 실시예 참조.	1-10
A	KR 10-2008-0033480 A (마스프 에스이) 2008.04.16 요약; 및 실시예 참조.	1-10
☐ 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 2013년 07월 12일 (12.07.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 07월 12일 (12.07.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김중호 전화번호 +042 481 8657 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4532491 B2	2010/06/18	AT 376989 T	2007/11/15
		CN 1849291 A	2006/10/18
		CN 1849293 A	2006/10/18
		CN 1849293 C0	2008/01/16
		CN 1849295 A	2006/10/18
		CN 1849295 C0	2008/01/16
		DE 10341614 A1	2005/04/28
		DE 502004005385 D1	2007/12/13
		EP 1663942 A1	2006/06/07
		EP 1663942 B1	2007/04/04
		EP 1663943 A1	2006/06/07
		EP 1663943 B1	2006/12/27
		EP 1663944 A1	2006/06/07
		EP 1663944 B1	2007/03/07
		EP 1663945 A1	2006/06/07
		EP 1663945 B1	2007/10/31
		EP 1663946 A1	2006/06/07
		EP 1663946 B1	2007/12/12
		EP 1663947 A1	2006/06/07
		EP 1663947 B1	2008/01/16
		JP 2007-505066 A	2007/03/08
		JP 2007-505067 A	2007/03/08
		JP 2007-505068 A	2007/03/08
		JP 2007-505068 T	2007/03/08
		JP 2007-505073 A	2007/03/08
		JP 2007-533614 A	2007/11/22
		JP 2007-533616 A	2007/11/22
		JP 4406645 B2	2010/02/03
		JP 4488527 B2	2010/06/23
		JP 4488528 B2	2010/06/23
		JP 4495730 B2	2010/07/07
		JP 4499723 B2	2010/07/07
		KR 10-1103220 B1	2012/01/05
		KR 10-1106334 B1	2012/01/18
		US 2006-0258889 A1	2006/11/16
		US 2007-0010693 A1	2007/01/11
		US 2007-0027345 A1	2007/02/01
		US 2007-0088178 A1	2007/04/19
		US 2007-0088179 A1	2007/04/19
		US 2008-0091049 A1	2008/04/17
		US 7323597 B2	2008/01/29
		US 7323598 B2	2008/01/29
		US 7339080 B2	2008/03/04
		US 7368610 B2	2008/05/06
		US 7528284 B2	2009/05/05
		US 7541497 B2	2009/06/02
		WO 2005-026098 A1	2005/03/24
		WO 2005-026099 A1	2005/03/24
		WO 2005-026100 A1	2005/03/24

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2005-026101 A1	2005/03/24
		WO 2005-026102 A1	2005/03/24
		WO 2005-026103 A1	2005/03/24
		WO 2005-026104 A1	2005/03/24
		WO 2005-028417 A1	2005/03/31
US 03862202 A	1975/01/21	JP 1166050 C	1983/09/08
		JP 50-037746 A	1975/04/08
		JP 57054502 B	1982/11/18
US 7528284 B2	2009/05/05	AT 356109 T	2007/03/15
		CN 100345817 C	2007/10/31
		CN 100352800 C	2007/12/05
		CN 1849293 A	2006/10/18
		CN 1849293 C0	2008/01/16
		CN 1849294 A	2006/10/18
		CN 1849295 A	2006/10/18
		CN 1849295 C0	2008/01/16
		CN 1849296 A	2006/10/18
		DE 10341633 A1	2005/04/28
		DE 502004003174 D1	2007/04/19
		EP 1663942 A1	2006/06/07
		EP 1663942 B1	2007/04/04
		EP 1663943 A1	2006/06/07
		EP 1663943 B1	2006/12/27
		EP 1663944 A1	2006/06/07
		EP 1663944 B1	2007/03/07
		EP 1663945 A1	2006/06/07
		EP 1663945 B1	2007/10/31
		EP 1663946 A1	2006/06/07
		EP 1663946 B1	2007/12/12
		EP 1663947 A1	2006/06/07
		EP 1663947 B1	2008/01/16
		JP 2007-505066 A	2007/03/08
		JP 2007-505067 A	2007/03/08
		JP 2007-505067 T	2007/03/08
		JP 2007-505068 A	2007/03/08
		JP 2007-505073 A	2007/03/08
		JP 2007-533614 A	2007/11/22
		JP 2007-533616 A	2007/11/22
		JP 4406645 B2	2010/02/03
		JP 4488527 B2	2010/06/23
		JP 4488528 B2	2010/06/23
		JP 4495730 B2	2010/07/07
		JP 4499723 B2	2010/07/07
		JP 4532491 B2	2010/08/25
		KR 10-1103220 B1	2012/01/05
		KR 10-1106334 B1	2012/01/18
		US 2006-0258889 A1	2006/11/16
		US 2007-0010693 A1	2007/01/11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2007-0027345 A1	2007/02/01
		US 2007-0088178 A1	2007/04/19
		US 2007-0088179 A1	2007/04/19
		US 2008-0091049 A1	2008/04/17
		US 7323597 B2	2008/01/29
		US 7323598 B2	2008/01/29
		US 7339080 B2	2008/03/04
		US 7368610 B2	2008/05/06
		US 7541497 B2	2009/06/02
		WO 2005-026098 A1	2005/03/24
		WO 2005-026099 A1	2005/03/24
		WO 2005-026100 A1	2005/03/24
		WO 2005-026101 A1	2005/03/24
		WO 2005-026102 A1	2005/03/24
		WO 2005-026103 A1	2005/03/24
		WO 2005-026104 A1	2005/03/24
		WO 2005-028417 A1	2005/03/31
WO 2006-001298 A1	2006/01/05	CN 1972896 A	2007/05/30
		CN 1972896 B	2012/08/22
		CN 1972896 C0	2007/05/30
		EP 1760070 A1	2007/03/07
		EP 1760070 A4	2008/05/21
		EP 1760070 B1	2012/02/15
		JP 4858168 B2	2012/01/18
		JP WO2006-001298 A1	2006/01/05
		US 2009-0192334 A1	2009/07/30
		US 7915452 B2	2011/03/29
JP 4858168 B2	2011/11/11	CN 1972896 A	2007/05/30
		CN 1972896 B	2012/08/22
		CN 1972896 C0	2007/05/30
		EP 1760070 A1	2007/03/07
		EP 1760070 A4	2008/05/21
		EP 1760070 B1	2012/02/15
		JP WO2006-001298 A1	2006/01/05
		US 2009-0192334 A1	2009/07/30
		US 7915452 B2	2011/03/29
		WO 2006-001298 A1	2006/01/05
KR 10-2008-0033480 A	2008/04/16	CN 101277924 A0	2008/10/01
		CN 101277924 B	2012/03/21
		EP 1917232 A1	2008/05/07
		EP 1917232 B1	2011/09/14
		JP 2009-503018 A	2009/01/29
		US 2008-0161609 A1	2008/07/03
		US 7728174 B2	2010/06/01
		WO 2007-014901 A1	2007/02/08