



- (51) 국제특허분류:
B01J 19/18 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014153
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 23일 (23.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0187277 2014년 12월 23일 (23.12.2014) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 종로구 종로 26, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최영보 (CHOI, Young Bo); 06321 서울시 강남구 개포로 310, 74-208, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이처영 (LEE, Cheo Young) 등; 06133 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, 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.

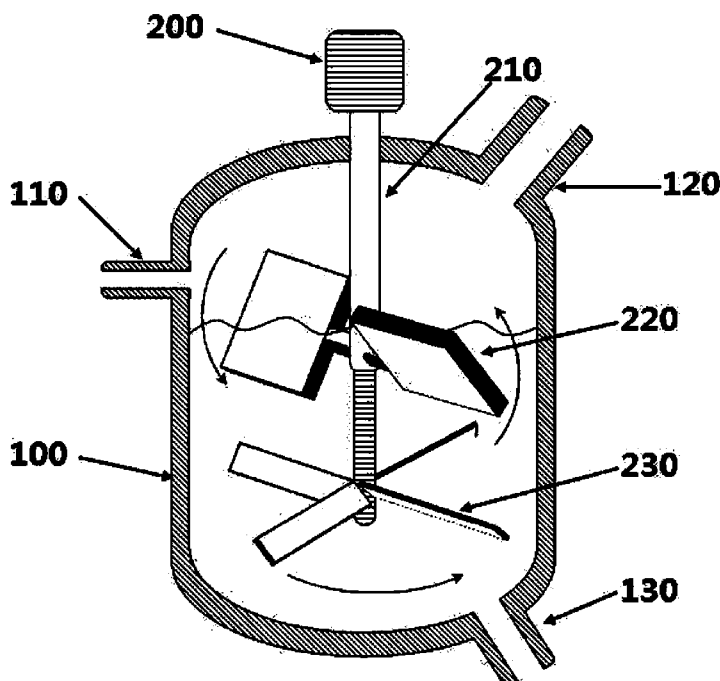
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))

(54) Title: CONTINUOUS REACTOR FOR SIMULTANEOUSLY PRODUCING AND DISTILLING ANHYDROSUGAR ALCOHOL, AND METHOD FOR PREPARING ANHYDROSUGAR ALCOHOL BY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a continuous reactor for simultaneously producing and distilling an anhydrosugar alcohol, and a method for preparing an anhydrosugar alcohol by using the same and, more specifically, to a reactor comprising an impeller blade, having a specific structure, for carrying out, in one reactor, the conversion of sorbitol into an anhydrosugar alcohol and the distillation and separation step of the produced anhydrosugar alcohol.

(57) 요약서: 본 발명은 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 솔비톨을 무수당 알코올로 전환시키는 반응과 생성된 무수당 알코올을 증류하여 분리하는 공정을 하나의 반응기 내부에서 수행하기 위한 특정 구조의 임펠러 블레이드(Impeller Blade)를 구비하는 반응기에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 솔비톨과 같은 당알코올을 무수당 알코올로 전환시키는 반응과 생성된 무수당 알코올을 증류하여 분리하는 공정을 하나의 반응기 내부에서 수행하기 위한 특정 구조의 임펠러 블레이드(Impeller Blade)를 구비하는 반응기에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 당 알코올은 당에서 유래한 알코올로 대부분 $H(HCHO)_n+1H$ 의 구조를 가진다. 이러한 당 알코올은 탄소의 수에 따라 테트리톨, 헥시톨, 헵티톨 등으로 분류되고, 이중 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 이중 소르비톨과 만니톨은 식음료 분야의 감미료 등으로 효용성이 매우 높다.
- [4] 무수당 알코올은 당 알코올 분자 내부에서 1개 이상의 물 분자를 제거하는 탈수 반응을 통해 제조되며, 이중 결합, 에테르 결합, 고리형 결합 등과 같이 당 알코올과 전혀 다른 새로운 결합 구조를 갖는다. 예를 들어, 헥시톨에서 2개의 물 분자를 제거하면, 아이소바이드(isosorbide, 1,4-3,6-dianhydrosorbitol), 아이소만나이드(isomannide, 1,4-3,6-dianhydromannitol), 아이소아이다이드(isoidide, 1,4-3,6-dianhydroiditol) 등을 제조할 수 있다. 이러한 무수당 알코올은 심장 및 혈관치료제, 접착제, 구강청정제, 유화제, 고분자물질의 첨가제, 바이오플라스틱 등 응용분야가 매우 다양하여 많은 산업에서 응용이 기대되고 있다.
- [5] 기존의 무수당 알코올을 제조하는 방법은 황산을 촉매로 이용하여 감압조건에서 반응하는 공정이 널리 사용되고 있다(대한민국 등록특허 10-1079518). 하지만 황산과 같은 강산을 촉매로 사용하는 경우 반응기가 쉽게 부식되어 부식을 방지하기 위해 고가의 반응기를 사용해야 되며, 지속적으로 감압조건을 달성해야 하므로 다량의 에너지 소모가 발생하여 전체적으로 생산비용이 상승하게 된다. 또한 높은 신뢰성을 가지는 연속 진공 반응장치를 제조하는 것이 쉽지 않아 대부분의 공정은 회분식 또는 반회분식 반응기를 이용하고 있다.
- [6] 한편, 무수당 알코올은 끓는점이 높으며, 고온의 열에 의하여 쉽게 분해되기 때문에 일반적인 상압증류를 이용하는 경우, 분리가 어려우므로 감압 증류 공정이 많이 사용된다(US 6,639,067). 하지만 반응공정뿐만 아니라

분리공정에서도 감압조건을 유지하여야 하며, 다단계의 공정을 거칠 때마다 무수당 알코올의 수득비율이 낮아지게 되므로 제조비용이 급격히 증가하는 단점이 있다.

- [7] 이러한 다단식 반응기의 단점을 해결하기 위하여 하나의 반응기에서 반응과 증류를 동시에 수행하는 반응기가 개발되었다. 이러한 직접 증류방식은 반응기 내부에서 아이소소바이드의 생산과 증류가 동시에 이루어져야 하기 때문에 이를 위한 장치는 반응기의 특징과 증류기의 특징으로 모두 가지는 것이 필요하다. 특히 반응용액 내부에서 형성되는 아이소소바이드를 빠르게 증발시키기 위하여 반응용액의 표면 교반(Surface Renewal)이 필요하다.
- [8] 대한민국 등록특허 1376481에서는 반응과 동시에 증류를 수행하는 반응기에 관하여 기재하고 있다. 이 발명은 고체산 촉매를 이용하여 반응과 동시에 생성되는 아이소소바이드를 증류하므로 촉매의 분리가 용이하고, 아이소소바이드의 수율과 순도를 높일 수 있다는 장점을 가지지만, 아이소소바이드가 액상의 원료 표면에서만 증류되므로 전체적인 반응속도가 늦어진다는 단점을 가진다.
- [9] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 반응용액의 표면교반(Surface Renewal)을 위하여 수직으로 회전하는 제1임펠러와 반응물을 교반할 수 있는 수평으로 회전하는 제2임펠러를 구비하는 반응기를 사용하여 하나의 반응기 내에서 당알코올의 무수당 알코올로의 전환과 무수당 알코올의 증류를 동시에 수행할 수 있는 반응기를 개발하고, 이를 이용하여 무수당 알코올을 제조한 결과, 반응용액 내부에 생성되는 무수당 알코올의 증발속도가 빨라져 반응 효율이 증진되었을 뿐만 아니라, 고점도의 부반응물을 배출하기 위한 임펠러 블레이드를 추가로 설치할 경우, 부반응물의 배출도 용이하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [10]
- [11] 본 배경기술 부분에 기재된 상기 정보는 오직 본 발명의 배경에 대한 이해를 향상시키기 위한 것이며, 이에 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자에게 있어 이미 알려진 선행기술을 형성하는 정보를 포함하지 않을 수 있다.
- [12]
- [13] **발명의 요약**
- [14] 본 발명의 목적은 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 원료를 공급하는 원료공급부, 기체배출구, 액체배출구 및 교반수단을 포함하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기에 있어서, 상기 교반수단은 (i) 구동수단에 의해 회전되는 임펠러 축; (ii) 상기 임펠러 축의 중단부에 설치되며, 임펠러의 회전에 따라 수직방향으로 회전하는 제1임펠러; 및 (iii) 상기 임펠러 축의

하단부에 위치하여 임펠러의 회전에 따라 수평방향으로 회전하는 제2임펠러를 구비하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기를 제공한다.

- [16] 본 발명은 또한, 촉매의 존재 하에서 당 알코올을 탈수시켜 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 상기 연속 반응기를 이용하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법을 제공한다.

[17]

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명에 의한 반응기의 전체적인 구성과 임펠러의 회전방향을 도시한 것이다.
- [19] 도 2는 제1임펠러의 상세한 모습을 도시한 것이다.
- [20] 도 3은 제1임펠러의 절단면을 도시한 것이다.
- [21] 도 4는 본 발명에 의한 가림판을 구비하는 무수당 알코올 반응기의 모습을 도시한 것이다.
- [22] 도 5는 본 발명에 사용되는 제1임펠러의 연결부에 사용되는 기어를 표시한 것으로 (a) 워기어 (b) 직선 베벨기어 (c) 스파이럴 베벨기어 (d) 헬리컬 베벨기어 (e) 수평으로 배열된 기어 2조와 수직으로 배열된 기어 2조의 조합을 각각 도시한 것이다.
- [23] 도 6은 본 발명에 의한 부반응물(Heavy Residues)을 긁어내는 수단을 구비하는 무수당 알코올 반응기의 모습을 도시한 것이다.
- [24] 도 7은 부반응물을 긁어내는 수단과 반응기 바닥부의 배출구를 도시한 것이다.
- [25] 도 8은 본 발명에 의한 반응기의 벽면으로 연장된 부반응물을 긁어내는 수단을 구비하는 무수당 알코올 반응기의 모습을 도시한 것이다.
- [26] 도 9는 본 발명에 의한 제2공급부를 구비하는 무수당 알코올 반응기의 모습을 도시한 것이다.

[27]

발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

- [28] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

- [30] 본 발명에서는 무수당 알코올의 연속 반응 및 증류 장치를 사용하여 무수당 알코올을 제조함에 있어서, 수직으로 회전하는 제1임펠러와 수평으로 회전하는 제2임펠러를 구비하는 반응기와 증류기가 일체화된 반응기를 이용하는 경우 생성물이 빠른 속도로 증류되며, 연속적인 운전이 가능한 것을 확인하고자 하였다.

- [31] 본 발명에서는, 교반수단의 회전에 따라 수직방향으로 회전하는 제1임펠러 및

교반수단의 회전에 따라 수평방향으로 회전하는 제2임펠러를 구비하는 무수당 알코올 연속반응기를 이용하여 무수당 알코올의 제조와 증류를 하나의 반응기 안에서 수행하였다. 그 결과 기존의 황산을 촉매로 이용한 감압반응과 동일한 수준의 무수당 알코올의 수율을 달성하였으며, 제1임펠러에 의하여 반응 용액의 표면이 교반되므로 생성되는 무수당알코올의 증류속도가 기존의 연속식 반응기보다 향상되는 것을 확인하였다.

- [32] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 원료를 공급하는 원료공급부, 기체배출구, 액체배출구 및 교반수단을 포함하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기에 있어서, 상기 교반수단은 (i) 회전모터에 의해 회전되는 임펠러 축; (ii) 상기 임펠러 축의 중단부에 설치되며, 임펠러의 회전에 따라 수직방향으로 회전하는 제1임펠러; 및 (iii) 상기 임펠러 축의 하단부에 위치하여 임펠러의 회전에 따라 수평방향으로 회전하는 제2임펠러를 구비하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기에 관한 것이다.
- [33] 본 발명에서, 상기 기체배출구로는 반응을 통해 생성된 물과 무수당 알코올이 증발하여 기상으로 배출되는 것을 특징으로 할 수 있다. 또한 상기 액체배출구로는 주로 부반응물(Heavy Residues)이 배출되며, 미반응 당 알코올과 완전히 기화되지 못한 무수당 알코올 및 물 등이 함께 배출될 수도 있다.
- [34] 본 발명에 있어서, 상기 제1임펠러(220)는 표면에 다수의 홈(221)이 형성되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 제1임펠러(220)는 반응기 내에 채워진 원료의 상층부에 위치하는 것이 바람직하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 제1임펠러(220)는 임펠러 축(210)과 직교하는 축을 중심으로 회전하게 되며, 이에 따라 원료의 상층부를 지속적으로 교반하게 되어(Surface Renewal) 원료가 반응하여 생성되는 무수당알코올이 쉽게 기화될 수 있도록 한다. 이때 제1임펠러(220)의 표면에는 다수의 홈(221)이 형성되어 있어 제1임펠러(220)의 표면적을 늘려주어 무수당 알코올의 기화가 더욱 빠르게 하는 것이 바람직하다.
- [35] 본 발명에 있어서, 상기 제1임펠러(220)는 내부에 가열수단(222)이 설치되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 반응기 내부는 150°C이상의 고온과 200torr이하의 저압 조건이 유지되므로 생성되는 무수당알코올은 자연적으로 증발하게 된다. 하지만 증발의 효율을 높이기 위하여 제1임펠러는 내부에 가열수단(222)을 설치하는 것이 바람직하다. 이때 상기 표면적을 늘려주는 다수의 홈은 무수당 알코올이 접촉되는 임펠러의 표면적을 늘려주는 역할을 하므로 열에 의한 증발이 더욱 쉬워지게 하는 역할을 할 수 있다. 또한 상기 가열수단은 전기적 가열수단인 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [36] 본 발명에 있어서, 상기 기체배출구(120)는 반응용액의 배출을 방지하는 반응용액 차단수단을 구비하는 것을 특징으로 할 수 있다. 감압조건에서 당 알코올을 반응시키는 경우 생성되는 무수당 알코올과 물이 빠르게 기화하면서 비등현상이 발생한다. 이러한 비등현상으로 인하여 반응용액의 일부가

기체배출구를 통하여 배출(310)되어 생성물의 농도가 저하될 수 있다. 또한 제1임펠러의 회전에 의하여 일부 액체가 기체배출구 쪽으로 비산(310)되어 배출될 수 있다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 기체배출구에는 제1임펠러에 의해 비산되거나 비등되는 액체를 생성증기와 분리하는 반응용액 차단 수단을 설치하는 것이 바람직하다. 이때 반응용액 차단 수단은 기체와 액체를 분리하는 수단은 제한없이 사용가능하지만, 바람직하게는 기체배출구를 가릴 수 있는 가림판(300)이나 사이클론 분리기를 사용할 수 있다.

[37] 본 발명에 있어서, 상기 제1임펠러(220)는 임펠러 축과 웜기어, 직선 베벨기어, 스파이럴 베벨기어 또는 헬리컬 베벨기어로 연결되는 것을 특징으로 할 수 있다. 직교하는 두 개의 축 사이에서 회전을 전달하기 위하여 일반적으로 웜기어나 베벨기어가 사용된다. 특히 베벨기어는 맞물림의 종류에 따라 직선 베벨기어, 스파이럴 베벨기어 또는 헬리컬 베벨기어로 구별되며, 본 발명에서는 임펠러축의 회전을 제1임펠러에 전달하기 위하여 웜기어, 직선 베벨기어, 스파이럴 베벨기어 또는 헬리컬 베벨기어를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 제1임펠러는 양측면으로 한쌍이 설치되며, 하부에는 제2임펠러가 연결되므로 수평으로 배열된 기어 2조와 수직으로 배열된 기어 2조의 조합으로 구성되는 것이 바람직하다.

[38] 본 발명에 따른 상기 임펠러는 제2임펠러(230)의 하부에 설치되며, 반응기 바닥면의 점도가 높은 부반응물(Heavy Residues)을 긁어내는 수단(240)을 추가로 포함할 수 있다. 감압반응에 의하여 무수당 알코올을 제조하게 되면, 점도가 높은 폴리머나 탄수화물과 같은 부반응물이 생성된다. 이러한 부반응물은 반응기 하부의 액체배출구로 배출된다. 하지만 부반응물은 유동성이 낮아 원활한 배출이 어려우므로 반응기 바닥면의 점도가 높은 부반응물을 긁어내는 수단을 사용하여 부반응물을 배출하는 것이 바람직하다. 이때 부반응물을 긁어내는 수단은 반응기 바닥과 접촉되는 하단부가 고온에서 안정한 실리콘 또는 플라스틱으로 제작(241)되어 반응기 바닥의 손상을 방지하는 것이 바람직하다. 또한 이 부반응물을 긁어내는 수단은 반응기 내부 바닥의 곡선을 따라 움직이도록 하며, 반응기의 바닥면과 간격을 최소화 하는 것이 바람직하다.

[39] 본 발명에 있어서, 상기 부반응물을 긁어내는 수단은 반응기 바닥면을 따라 반응기 벽면까지 연장되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 부반응물을 반응기의 바닥부분에 주로 형성 되지만, 반응기의 벽면에도 형성되어 임펠러의 회전을 방해하므로, 부반응물을 긁어내는 수단은 반응기 바닥을 따라 반응기 벽면까지 연장되어 있는 것이 바람직하다. 또한 부반응물을 긁어내는 수단에는 반응기의 바닥과 벽면에 근접한 부분에 돌출부를 가지고 있어, 반응기의 내면과 더욱 가깝게 위치할 수 있으며, 반응기 내면에 부반응물이 침전되면 상기 돌출부에 의하여 더욱 효과적으로 긁어낼 수 있다.

[40] 본 발명에 따른 상기 반응기는 스팀 또는 생성물의 일부를 반응기로 공급하는 제2공급부(140)를 추가로 구비할 수 있다. 공급되는 스팀은 반응기내부에서

생성되는 무수당 알코올의 증발을 도우며, 반응기 내부의 온도를 유지시키는 역할을 한다. 또한 생성물의 일부를 재순환시켜 생성되는 무수당 알코올의 순도를 높일 수 있다. 이때 제2공급부의 반응기 내부에는 스파저가 장착되어 있어, 공급되는 스팀과 생성물의 일부는 스파저를 이용하여 반응기 내부에 균일하게 공급되도록 하는 것이 바람직하다. 아울러 원료가 공급되는 원료공급부의 반응기 내부 또한 스파저가 장착되어 있는 것이 바람직하다.

- [41] 본 발명에 있어서, 상기 원료는 당 알코올 및 산촉매인 것을 특징으로 할 수 있다. 당 알코올을 무수당 알코올로 전환하는 과정에서 산촉매가 사용된다. 기존의 연속 반응에서는 고체산 촉매를 이용하여 촉매의 회발에 의한 손실을 방지하고 있지만, 본 발명에서는 반응과 동시에 증발되는 무수당 알코올에 비하여 높은 온도의 끓는점(B.P)을 가지는 촉매를 이용하여 증발에 의한 손실을 최소화 한다. 따라서 상기 산촉매는 10mmHg에서 끓는점에 160°C이상이고, pKa가 -3.0~3.0이며, 원료와 동질상으로 반응하는 것이 바람직하다.
- [42] 본 발명에 적합한 촉매는 하기와 같은 조건을 만족한다.
- [43] (a) 끓는점(boiling point)
- [44] 반응 중 촉매의 증발 없이 촉매 활성을 유지하기 위하여 아이소소바이드(160°C at 10mmHg)보다 높은 끓는점을 가진 촉매를 선정한다. 즉, 10mmHg에서의 끓는점이 160°C 이상이다.
- [45] (b) 산도(acidity, pKa)
- [46] 고온 반응 조건에서 폴리머 또는 코크 등의 부반응물 생성을 저감하기에 적당한 산도를 가진 촉매를 사용한다. 수율 증가를 위한 pKa 범위는 -3.0 < pKa < 3.0이며, 바람직하게는 범위는 -2.0 < pKa < 2.5이고, 더욱 바람직하게는 범위는 -1.0 < pKa < 1.9일 수 있다.
- [47] (3) 동질상(homogeneous phase)
- [48] 촉매와 피드(feed) 간의 접촉 효율을 증가시키고, 반응 조건에서 동질상(homogeneous phase)으로 반응하며, 촉매의 증발 없이 그 활성이 유지되는 촉매를 사용한다. 그러기 위해서는 녹는점이 180°C 이하일 수 있으며, 바람직하게는 160°C 이하이고, 더욱 바람직하게는 140°C 이하이며, 더욱 더 바람직하게는 120°C 이하이다.
- [49] 상기 촉매는 나프탈렌 설펜산(naphthalenesulfonic acid)을 사용할 수 있다. 나프탈렌 설펜산의 구체적인 화합물로는 2-나프탈렌 설펜산 또는 1-나프탈렌 설펜산이 있으며, 이들 화합물은 나프탈렌을 설펜화시키면 생기는 이성질체이다. 2-나프탈렌 설펜산은 pKa=0.27, m.p.=91°C, b.p.=391.6°C이고, 1-나프탈렌 설펜산은 pKa=0.17, m.p.=90°C, b.p.=392°C이다.
- [50] 본 발명에 있어서, 상기 제1임펠러 및 제2임펠러는 각각 2~5개 설치되는 것을 특징으로 할 수 있다. 제1임펠러는 표면을 교반하는 역할을 하며, 제2임펠러는 원료를 교반하는 역할을 한다. 따라서 반응기의 크기와 용량에 따라 2~5개를 설치하는 것이 바람직하다. 이때 제1임펠러와 제2임펠러는 하나의 임펠러 축에

상하로 설치할 수 있으며, 여러 개의 임펠러 축에 각각 설치하는 것 역시 가능하다.

[51]

[52] 본 발명은 다른 관점에서, 축매의 존재 하에서 당 알코올을 탈수시켜 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 상기 연속 반응기를 이용하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법에 관한 것이다.

[53] 본 발명에 따른 무수당 알코올의 제조방법은 (a) 당 알코올과 산촉매를 반응기로 투입하는 단계; (b) 임펠러 축을 회전시켜 제1임펠러 및 제2임펠러를 회전시켜 반응물을 교반하는 단계; (c) 가열된 제1임펠러에 의하여 증발되는 생성물을 기체배출구에서 회수하는 단계; 및 (d) 고점도의 부반응물을 액체배출구에서 배출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[54] 본 발명에 있어서, 상기 원료는 당 알코올 및 산촉매인 것을 특징으로 할 수 있다.

[55] 본 발명에 있어서, 상기 산촉매는 10mmHg에서 끓는점에 160°C이상이고, pKa가 -3.0~3.0이며, 원료와 동질상으로 반응하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[56] 본 발명에 있어서, 상기 산촉매는 나프탈렌설폰산(Naphthalenesulfonic Acid, NAS)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[57] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계에서 회수된 생성물을 반응기로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 생성된 무수당 알코올을 반응기로 재공급하여 반응기 내의 무수당 알코올의 함량을 높이는 경우 고순도의 무수당 알코올의 생산이 가능하다. 따라서 생성물의 일부를 재순환시켜 무수당 알코올을 순도를 높이는 것이 바람직하며, 이때 스팀을 추가로 공급하여 반응기 내부의 온도를 유지하고, 무수당 알코올의 증발을 돕는 것이 더욱 바람직하다.

[58]

[59] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[60]

[61] 부호의 설명

[62] 100 : 반응기 110 : 원료공급부

[63] 120 : 기체배출구 130 : 액체배출구

[64] 140 : 제2공급부 200 : 구동수단

[65] 210 : 임펠러 축 220 : 제1임펠러

[66] 221 : 제1임펠러 홈 222 : 전기적 가열수단

- [67] 230 : 제2임펠러
- [68] 240 : 부반응물을 끓여주는 수단
- [69] 241 : 부반응물을 끓여주는 수단의 하단부 실리콘 또는 플라스틱
- [70] 300 : 가림판 310 : 비산되는 반응용액
- [71]

산업상 이용가능성

- [72] 본 발명에 따른 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기 및 이를 이용한 무수당 알코올의 제조방법은 반응기의 특징과 증류기의 특징을 모두 가지는 반응기를 사용하므로, 무수당 알코올의 생산과 증류가 하나의 반응기 내에서 연속적으로 이루어지고, 수직으로 회전하는 제1임펠러에 의해 반응용액이 표면교반(Surface Renewal)되고, 아울러 수평으로 회전하는 제2임펠러에 의하여 반응용액이 교반되므로 생성되는 무수당알코올의 증류효율이 높아 경제적인 무수당 알코올의 생산에 유용하다.

청구범위

- [청구항 1] 원료가 공급되는 원료공급부, 기체배출구, 액체배출구 및 교반수단을 포함하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기에 있어서,
상기 교반수단은,
(i) 구동수단에 의해 회전되는 임펠러 축;
(ii) 상기 임펠러 축의 중단부에 설치되며, 임펠러의 회전에 따라 수직방향으로 회전하는 제1임펠러; 및
(iii) 상기 임펠러 축의 하단부에 위치하여 임펠러의 회전에 따라 수평방향으로 회전하는 제2임펠러;
를 구비하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1임펠러는 표면에 다수의 홈이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1임펠러는 내부에 가열수단이 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 기체배출구는 반응용액의 배출을 방지하는 반응용액 차단수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 반응용액 차단수단은 가림판 또는 사이클론인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1임펠러는 임펠러 축과 웜기어, 직선 베벨기어, 스파이럴 베벨기어 또는 헬리컬 베벨기어로 연결되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 직선 베벨기어, 스파이럴 베벨기어 또는 헬리컬 베벨기어는 수평으로 배열된 기어 2조와 수직으로 배열된 기어 2조의 조합으로 구성되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
제2임펠러의 하부에 설치되며, 반응기 바닥면의 점도가 높은 부반응물을 긁어내는 수단을 추가로 포함하는 무수당 알코올의 생산과 증류를

- 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 부반응물을 끌어내는 수단은 반응기 바닥과 접촉되는 하단부가 실리콘 또는 플라스틱으로 제작되는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 부반응물을 끌어내는 수단은 반응기 바닥면을 따라 반응기 벽면까지 연장되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 부반응물을 끌어내는 수단은 반응기 바닥과 벽면에 근접한 부분에 다수개의 돌출부를 가지고 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 반응기는 하단부의 타측면에 스팀 또는 생성물의 일부를 반응기로 공급하는 제2공급부를 추가로 구비하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 원료공급부의 반응기 내부에 스파저가 장착되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
제2공급부의 반응기 내부에 스파저가 장착되어 있는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 원료는 당 알코올 및 산촉매인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 산촉매는 10mmHg에서 끓는점에 160°C이상이고, pKa가 -3.0~3.0이며, 원료와 동질상으로 반응하는 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 산촉매는 나프탈렌설포산(Naphthalenesulfonic Acid, NAS)인 것을 특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.
- [청구항 18] 제1항 또는 제15항에 있어서,
상기 원료공급부는 당 알코올 공급부와 촉매 공급부가 하나로 설치되거나, 당 알코올 공급부와 촉매 공급부가 별도로 설치되는 것을

특징으로 하는 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기.

[청구항 19] 축매의 존재하에서 당 알코올을 탈수시켜 무수당 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 무수당 알코올의 생산과 증류를 동시에 수행하는 연속 반응기를 이용하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,
다음의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법:
(a) 원료를 반응기로 투입하는 단계;
(b) 임펠러 축을 회전시켜 제1임펠러 및 제2임펠러를 회전시켜 반응물을 교반하는 단계;
(c) 증발되는 생성물을 기체배출구에서 회수하는 단계; 및
(d) 고점도의 부반응물을 액체배출구에서 배출하는 단계.

[청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 원료는 당 알코올 및 산축매인 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

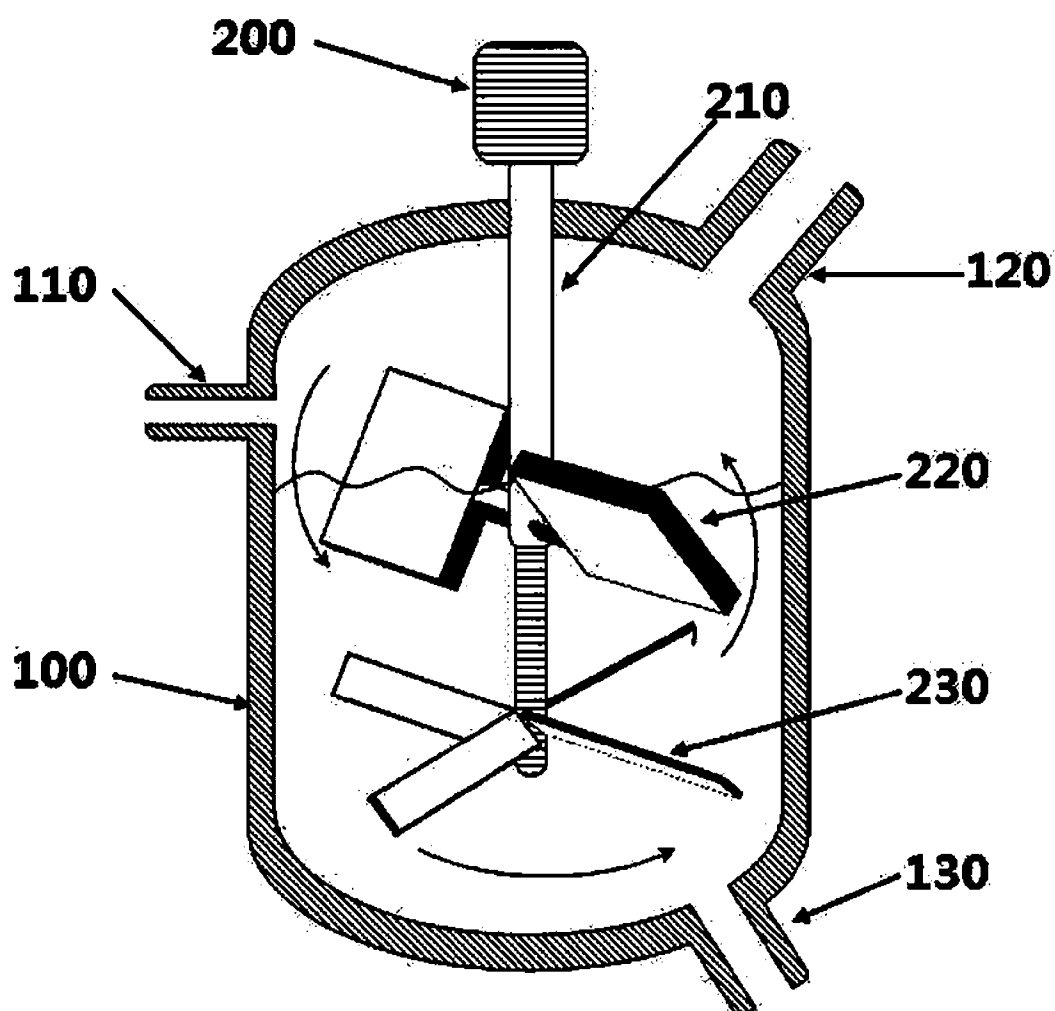
[청구항 22] 제21항에 있어서,
상기 산축매는 10mmHg에서 끓는점에 160°C이상이고, pKa가 -3.0~3.0이며, 원료와 동질상으로 반응하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

[청구항 23] 제21항에 있어서,
상기 산축매는 나프탈렌설폰산(Naphthalenesulfonic Acid, NAS)인 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

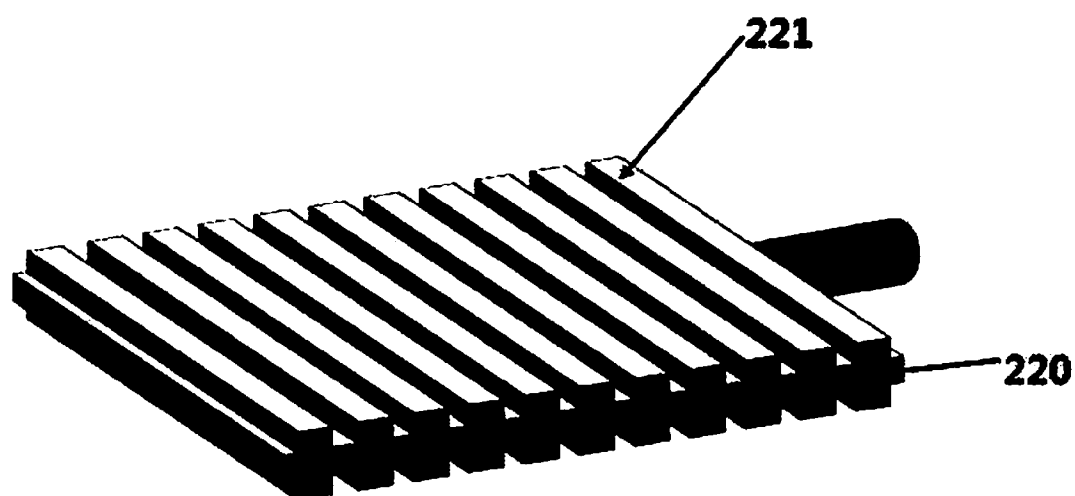
[청구항 24] 제20항에 있어서,
상기 (c) 단계에서 회수된 생성물의 일부를 반응기로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

[청구항 25] 제24항에 있어서,
상기 재순환 단계에서 스팀을 추가로 공급하는 것을 특징으로 하는 연속 반응과 증류의 동시 수행을 통한 무수당 알코올의 제조방법.

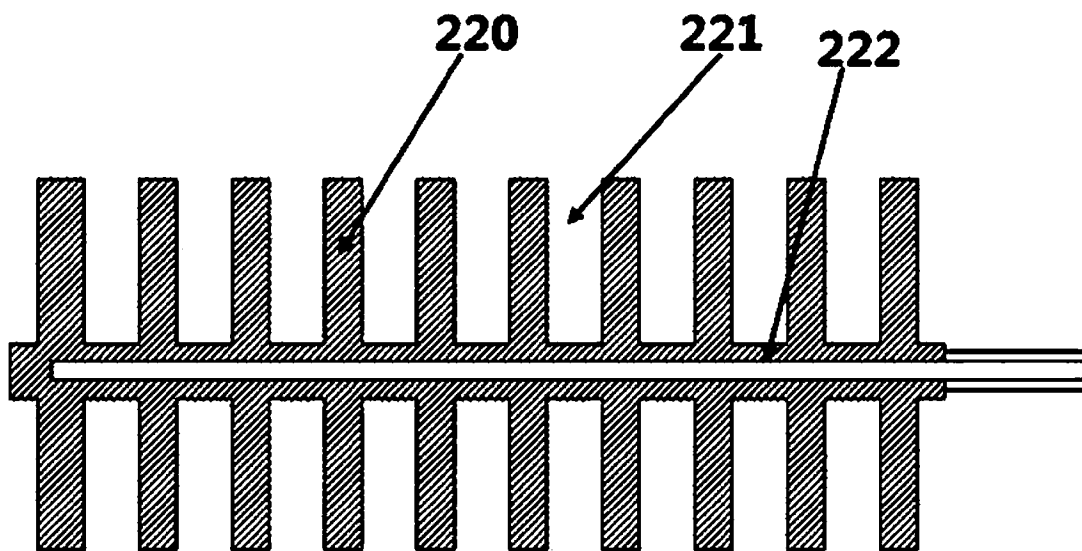
[도1]



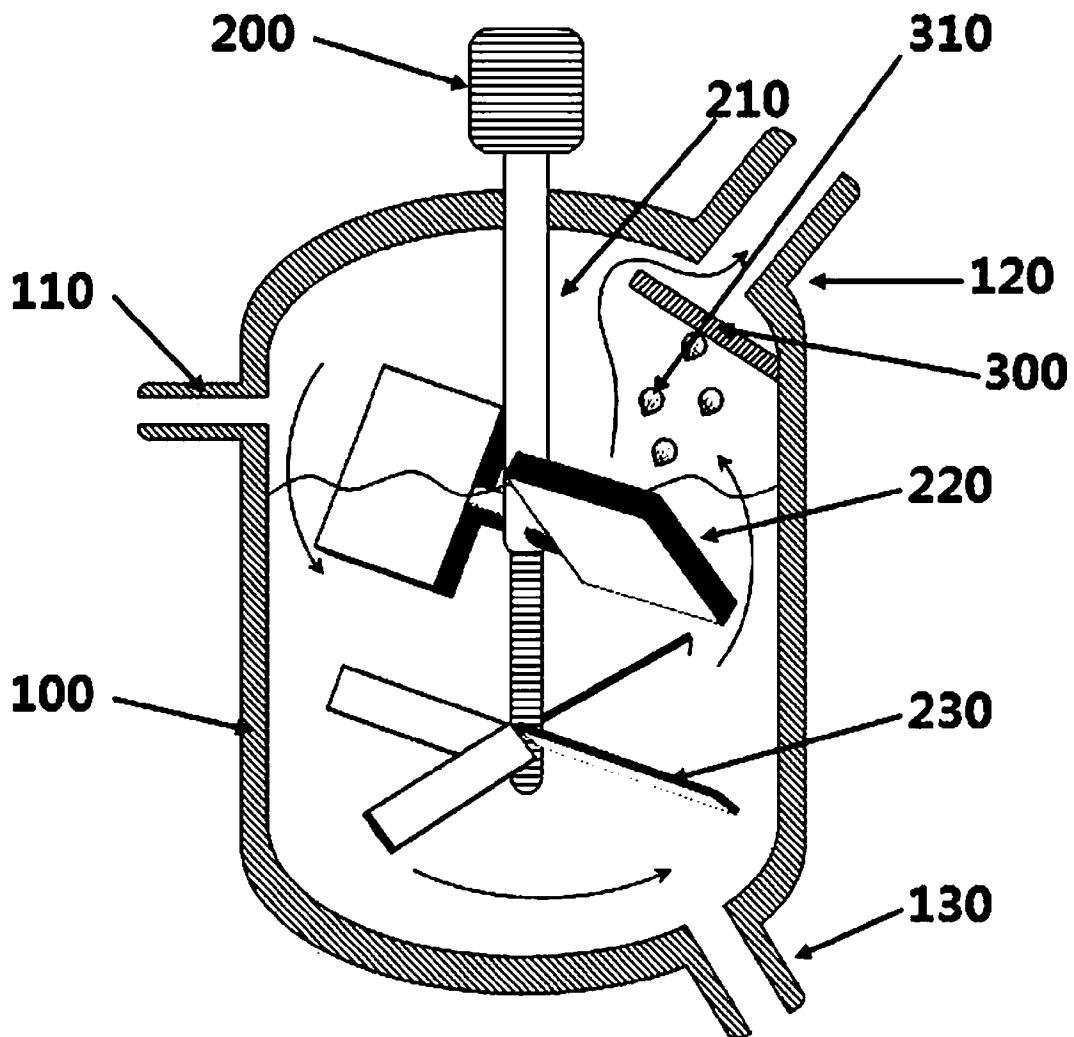
[도2]



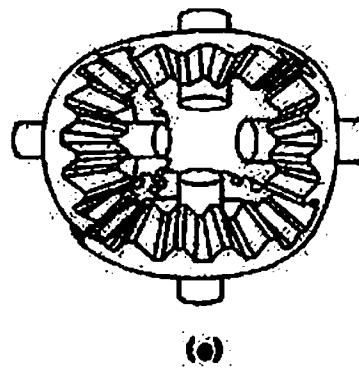
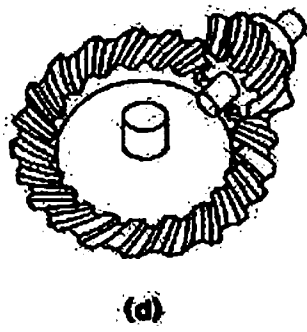
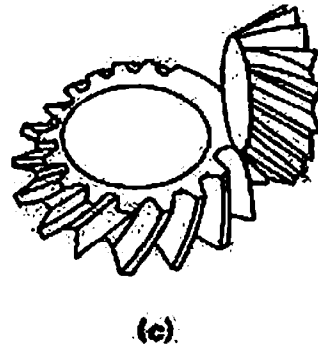
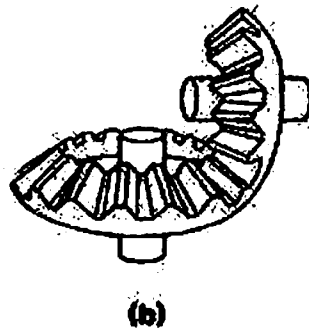
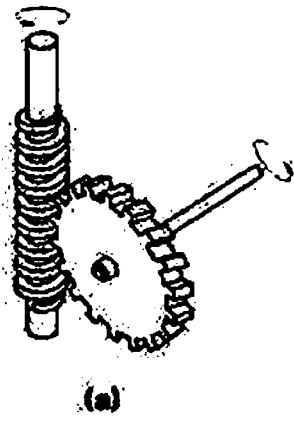
[도3]



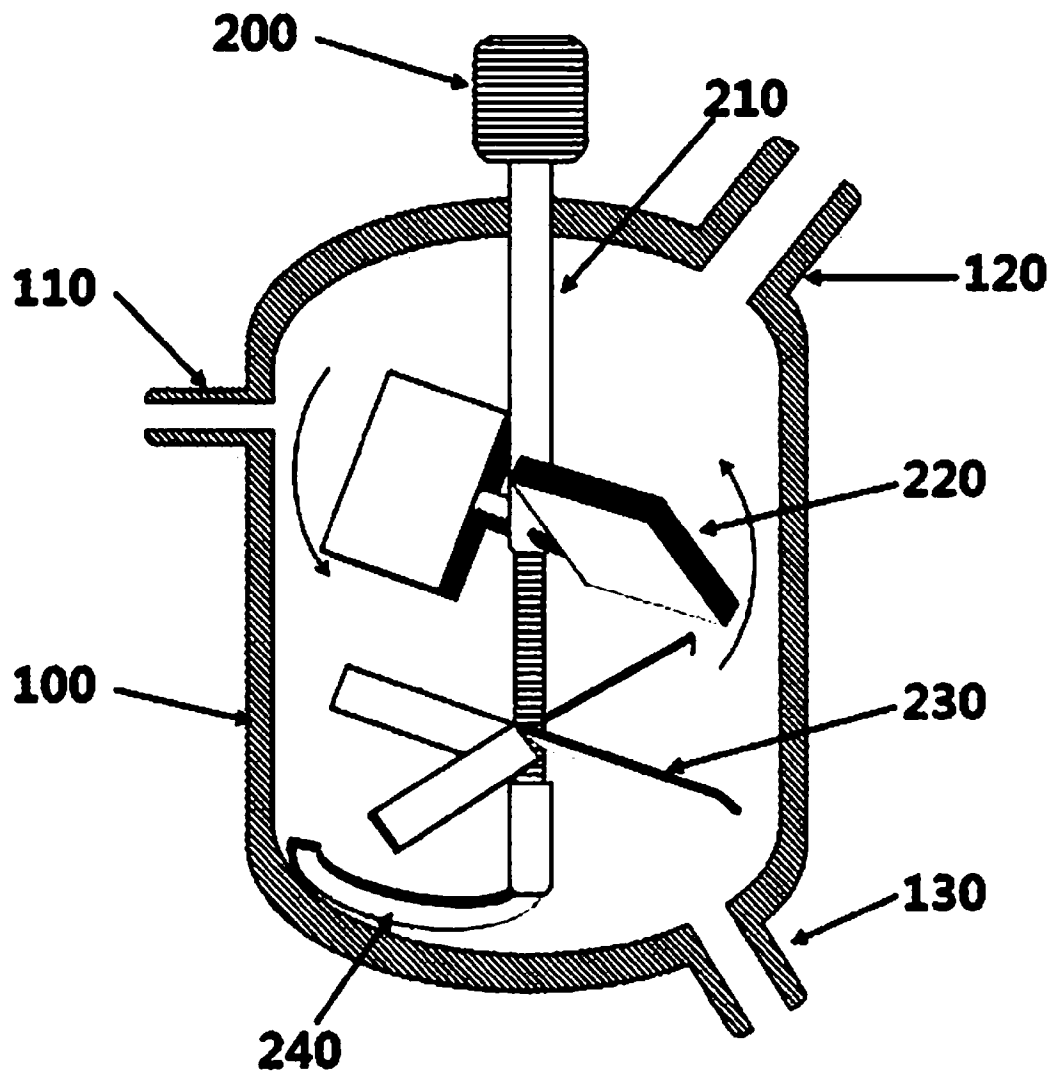
[도4]



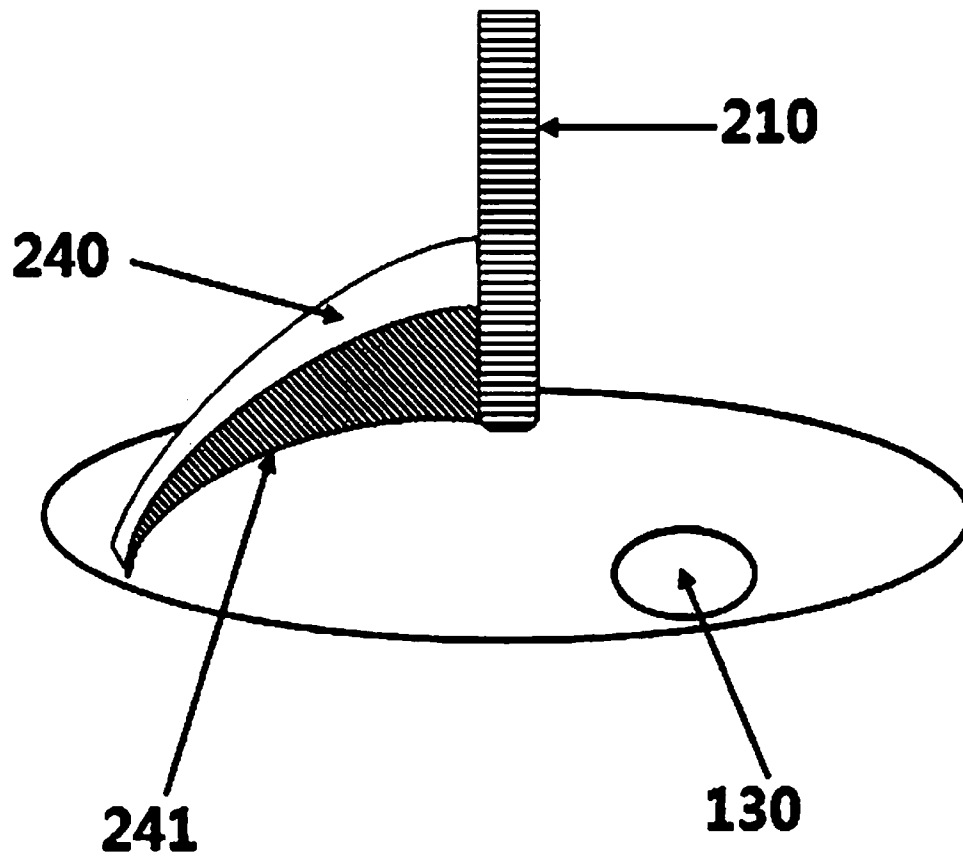
[도5]



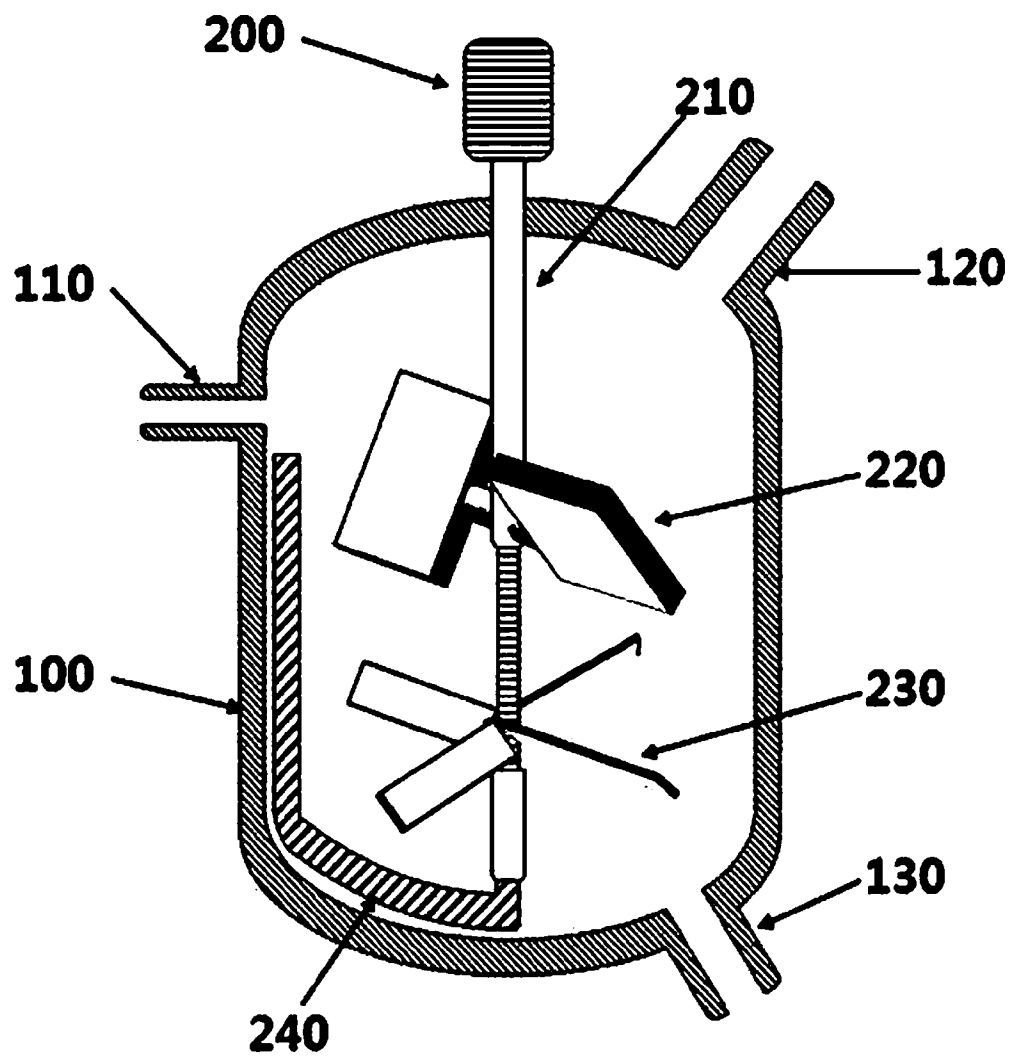
[도6]



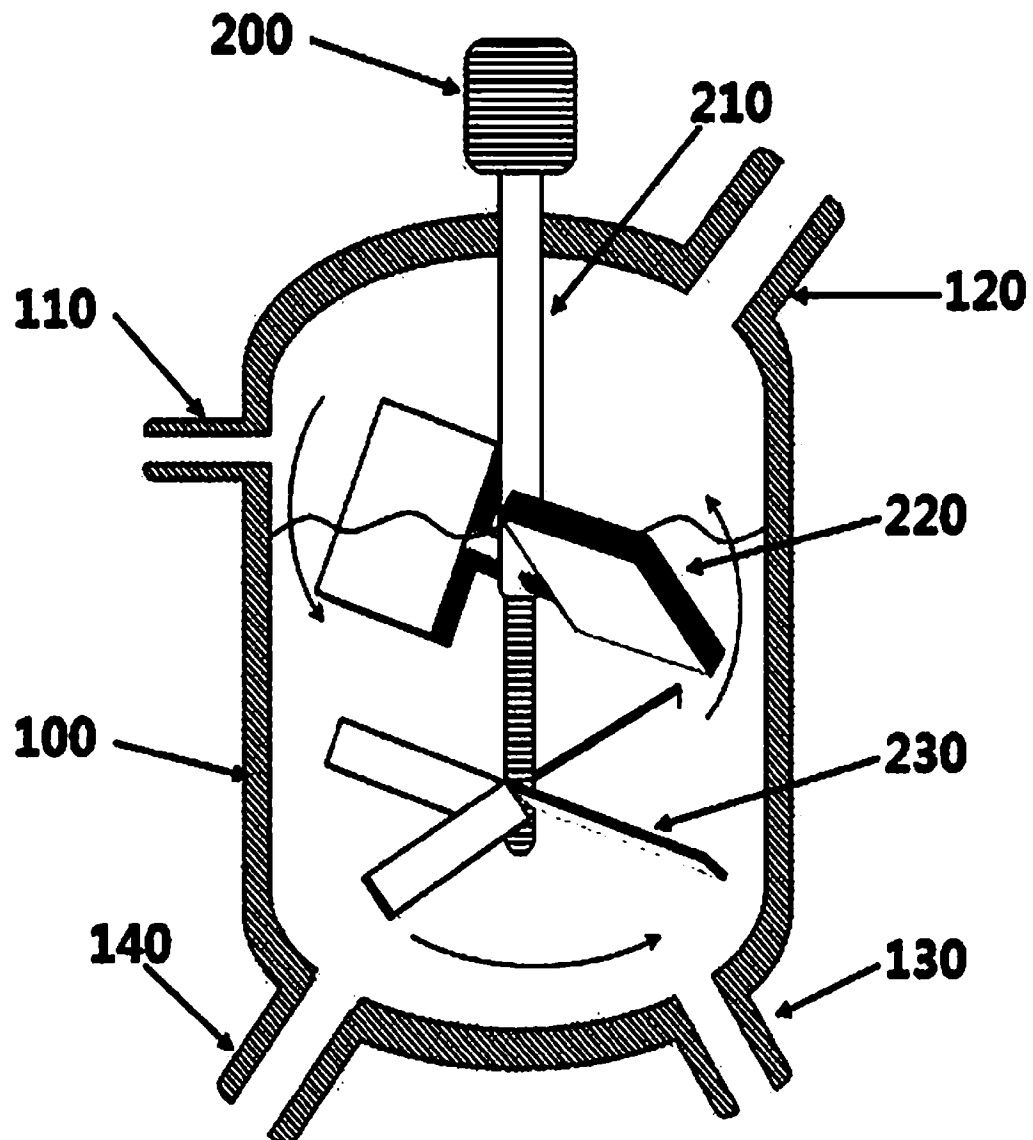
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014153**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 19/18(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i, C07D 493/04(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 19/18; B01F 3/08; C07C 67/08; C08G 79/04; C07F 9/09; C07C 69/54; C07C 305/02; C07C 63/26; B01D 3/00; C07D 493/04

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: anhydrosugar alcohol, reactor, renewal, impeller

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-003445 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 09 January 2002 See abstract; claims 1, 3; and figure 3.	1-18
A	EP 0382450 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 16 August 1990 See abstract; page 9, line 51-page 10, line 37; and figure 1.	1-18
A	WO 2004-099292 A1 (PROMETHEUS DEVELOPMENTS LIMITED) 18 November 2004 See abstract; page 19; and figure 1.	1-18
A	JP 09-316047 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 09 December 1997 See abstract; and figure 1.	1-18
A	JP 10-316614 A (HITACHI LTD. et al.) 02 December 1998 See abstract; and figure 1.	1-18



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

05 APRIL 2016 (05.04.2016)

Date of mailing of the international search report

06 APRIL 2016 (06.04.2016)

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

International application No.

PCT/KR2015/014153

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **20-25**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 20-25 refer to a claim, which does not meet the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus claims 20-25 are not clear.

3. ☒ Claims Nos.: **19**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

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

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

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

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-003445 A	09/01/2002	JP 4110714 B2	02/07/2008
EP 0382450 A2	16/08/1990	EP 0382450 A3	16/10/1991
		EP 0382450 B1	28/06/1995
		JP 02-289689 A	29/11/1990
		JP 02877871 B2	05/04/1999
		KR 10-0160124 B1	15/01/1999
WO 2004-099292 A1	18/11/2004	EP 1622965 A1	08/02/2006
		JP 2006-526047 A	16/11/2006
		US 2007-0102686 A1	10/05/2007
		US 7833441 B2	16/11/2010
JP 09-316047 A	09/12/1997	NONE	
JP 10-316614 A	02/12/1998	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 19/18(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i, C07D 493/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 19/18; B01F 3/08; C07C 67/08; C08G 79/04; C07F 9/09; C07C 69/54; C07C 305/02; C07C 63/26; B01D 3/00; C07D 493/04

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: 무수당 알코올, 반응기, 교반, 임펠러

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2002-003445 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 2002.01.09 요약; 청구항 1, 3; 및 도면 3 참조.	1-18
A	EP 0382450 A2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 1990.08.16 요약; 9쪽, 라인 51-10쪽, 라인 37; 및 도면 1 참조.	1-18
A	WO 2004-099292 A1 (PROMETHEUS DEVELOPMENTS LIMITED) 2004.11.18 요약; 19쪽; 및 도면 1 참조.	1-18
A	JP 09-316047 A (SUMITOMO CHEM CO., LTD.) 1997.12.09 요약; 및 도면 1 참조.	1-18
A	JP 10-316614 A (HITACHI LTD. 등) 1998.12.02 요약; 및 도면 1 참조.	1-18

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 05일 (05.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 06일 (06.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

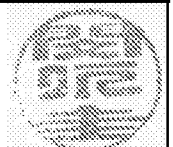
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



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

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

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 20-25
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 20 내지 25는 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 19
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

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

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-003445 A	2002/01/09	JP 4110714 B2	2008/07/02
EP 0382450 A2		EP 0382450 A3	1991/10/16
		EP 0382450 B1	1995/06/28
		JP 02-289689 A	1990/11/29
		JP 02877871 B2	1999/04/05
		KR 10-0160124 B1	1999/01/15
WO 2004-099292 A1	2004/11/18	EP 1622965 A1	2006/02/08
		JP 2006-526047 A	2006/11/16
		US 2007-0102686 A1	2007/05/10
		US 7833441 B2	2010/11/16
JP 09-316047 A	1997/12/09	없음	
JP 10-316614 A	1998/12/02	없음	