

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 7월 4일 (04.07.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/100291 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 67/08 (2006.01) C07C 51/56 (2006.01)
C07C 69/614 (2006.01) B01J 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005277
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 3일 (03.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0144839 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일 모직주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이은주 (LEE, Eun Ju)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR). **강용희 (KANG, Yong Hee)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR).

Gyeonggi-do (KR). **김만석 (KIM, Man Suk)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR). **안성희 (AHN, Sung Hee)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR). **이원기 (LEE, Won Gi)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR). **홍상현 (HONG, Sang Hyun)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **최덕규 (CHOI, Duk Kyu)**; 135-748 서울특별시 강남구 테헤란로 123 (역삼동, 여삼빌딩), Seoul (KR).

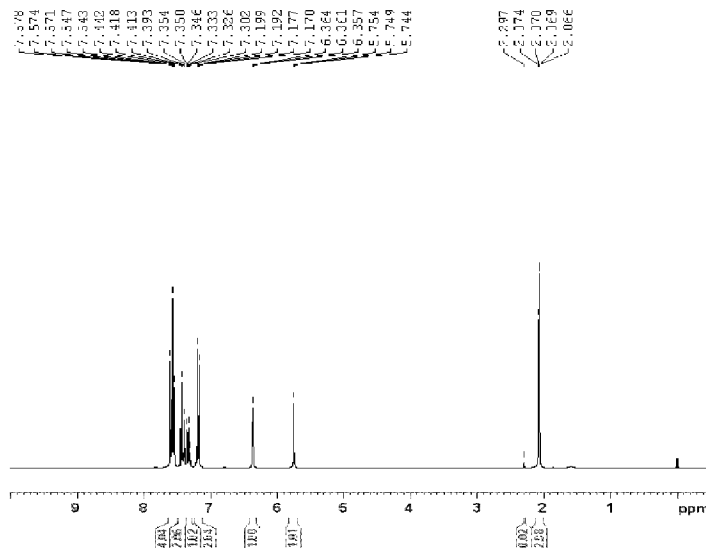
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING (METHA)ACRYLIC ACID PHENYL ESTER

(54) 발명의 명칭 : (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing (metha)acrylic acid phenyl ester in a solid form, wherein the method comprises a step of reacting a (metha)acrylic acid anhydride with a phenol compound in a non-halogen carbohydrate-based solvent. According to the present invention, it is possible to provide a method for preparing (metha)acrylic acid phenyl ester, which is not easy to handle, in a solid form at a high yield and with high purity, and it is also possible to simplify the process since it is unnecessary to perform an extra evaporation process after the reaction.

(57) 요약서: 본 발명은 비할로겐 탄화수소계 용매 하에서 (메타)아크릴산 무수물 및 페놀류 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법을 통하여 취급이 용이하지 않은 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법을 제공할 수 있으며, 반응 이후 별도 증류과정이 불필요하여 공정을 단순화시킬 수 있다.



WO 2013/100291 A1



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 (메타)아크릴산 및 페놀류 화합물을 별도의 증류과정 없이 반응시켜 고순도의 고상 에스테르 화합물을 고수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] (메타)아크릴산 페닐 에스테르는 페닐 에스테르가 갖는 고굴절성, 저흡습성, 내열성 등을 유지할 수 있어, 플라스틱, 도료, 점착제, 종이 가공 처리제, 섬유 유제, 윤활유 첨가제, 건축용 실란트, 잉크 등의 다방면에 걸쳐 사용되고 있으며, 그 적용분야가 확대되고 있다.
- [4] 일반적으로, 에스테르는 카르복시산과 알코올을 축매 없이 또는 축매 존재 하에 반응시켜 제조되나, (메타)아크릴산과 페놀 화합물은 에스테르화 반응이 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서, (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법에 대한 다방면의 연구가 오랫동안 진행되어 왔다.
- [5] 종래 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법의 예로 유럽공개특허 제EP0165529호는 (메타)아크릴산과 페놀 화합물을 황산, 붕산 또는 p-톨루엔 술폰산 축매 존재 하에 110 °C 이상의 온도에서 탈수 반응시켜 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 제조 방법은 (메타)아크릴산 페닐 에스테르로의 전환율이 낮아 산업용으로 사용하기에는 문제점이 있었다. 또한, 상기 방법에서 전환율을 높이려고 반응 온도를 더 높일 수 있지만, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 무수물 또는 (메타)아크릴산 페닐 에스테르 자체의 중합 반응이 발생하여 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율로 얻을 수 없고, 생성된 생성물의 색상 또한 악화될 수 있다는 문제점이 있었다.
- [6] (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 다른 제조 방법으로서, 일본공개특허 제1975-023019호는 유기 염기 존재 하에서 (메타)아크릴산보다 반응성이 높은 (메타)아크릴산 할라이드를 페놀 화합물과 반응시켜 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 반응 물질인 (메타)아크릴산 할라이드는 취급이 곤란하고, 유독성이 있으며, 생성물에 염소 이온이 필연적으로 잔류하게 하여 생성물의 순도를 저하시킬 수 있다. 그 결과 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 출발 물질로 사용하는 반응에 문제점을 일으킬 수 있다.
- [7] 또한, 일본공개특허 제2000-191590호는 (메타)아크릴산 및 페놀계 화합물을

반응시킨 후 고온, 감압 상태에서 증류하는 방법이 제시되어 있다. 그러나 고상 페놀류를 사용하여 고상의(solid state) 생성물을 얻는 경우, 낮은 용해도로 인하여 제시된 공정방법으로는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하기에 용이하지 않은 문제점이 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 고상의(solid state) (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율인 동시에 고순도로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 또 다른 목적은 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 별도 증류과정없이 단순한 공정으로 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 상세히 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 구체예에 따르면, 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 (메타)아크릴산 무수물 및 페놀류 화합물을 반응시키는 단계를 통하여 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조한다.

[15] 상기 비할로젠 탄화수소계 용매는 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄, n-옥탄, 에틸 에테르, 아세토니트릴 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[16] 또한, 상기 (메타)아크릴산 무수물 : 상기 고상 페놀류 화합물의 몰비는 1 : 0.5~1 : 1.5인 것을 특징으로 한다.

[17] 상기 반응은 30~100 °C에서 2~12시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 반응의 전환율은 85% 이상인 것을 특징으로 한다.

[18] 상기 반응은 알칼리 금속염, 아민계 화합물 또는 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매의 존재 하에 반응하는 것이 바람직하며, 그 함량은 (메타)아크릴산 무수물의 중량에 대하여 0.01~5.0 중량%로 가해지는 것이 바람직하다.

[19] 상기 반응은 부틸레이티드하이드록시톨루엔(BHT), 하이드로퀴논, p-벤조퀴논 및 페노티아딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합 방지제를 첨가하여 이루어질 수 있다.

[20] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 상기 반응이 종결된 이후 반응생성물을 수산화나트륨 수용액 또는 유기용매를 가하고, 여과, 세정 및 고체화 단계를 더

포함할 수 있다.

- [21] 상기 제조방법으로 제조된 (메타)아크릴산 페닐 에스테르는 순도가 90% 이상, 수율이 85% 이상인 것이 바람직하다.

[22]

발명의 효과

- [23] 본 발명은 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 고상의 페놀류 화합물을 (메타)아크릴산 무수물과 반응시킴으로써 취급이 용이하지 않은 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법을 제공한다.
- [24] 또한, 본 발명은 반응 이후 별도 증류과정이 불필요하여 공정을 단순화할 수 있는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르 제조방법을 제공한다.

[25]

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 생성물의 ¹H-NMR 피크를 나타낸 도면이다.
- [27] 도 2는 본 발명의 생성물에 대한 DSC의 1st run 결과를 나타낸 도면이다.
- [28] 도 3은 본 발명의 생성물에 대한 DSC의 2nd run 결과를 나타낸 도면이다.
- [29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다.

[31]

(메타)아크릴산 페닐 에스테르 제조방법

[32]

반응단계

- [33]
- [34]
- [35] 본 발명에서 사용된 '(메타)아크릴산 페닐 에스테르'는 (메타)아크릴산 페닐 에스테르뿐만 아니라, 하기에서 정의된 '페놀류 화합물'을 포함하는 (메타)아크릴산 에스테르의 모든 형태를 포함할 수 있다.
- [36] 상기 (메타)아크릴산 페닐 에스테르는 (메타)아크릴산 무수물 및 페놀류 화합물을 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 반응시켜 제조된다.
- [37] 본 발명에서 상기 (메타)아크릴산 무수물은 (메타)아크릴산 할라이드를 (메타)아크릴산과 반응시키는 방법(방법 1), (메타)아크릴산과 무수 초산을 반응시키는 방법(방법 2)에 의해 제조될 수 있다.
- [38] 방법 1은 (메타)아크릴산 할라이드의 취급이 용이하지 않고, 반응 안정성이 떨어지는 문제점이 있다. 그러므로, (메타)아크릴산 무수물은 방법 2에 의해 제조되는 것이 바람직하다.
- [39] 특히, 방법 2에 의할 경우, 본 발명에서 사용된 촉매 존재 하에 수행할 수 있으므로, 촉매를 추가로 사용하거나 정제할 필요가 없다는 효과를 갖고 있다. 상기 촉매는 상기 (메타)아크릴산의 중량에 대하여 0.01~3.0%, 바람직하게는 0.1~1.0%로 사용할 수 있다.

- [40] 또한, 상기 방법 2에서, 상기 (메타)아크릴산 : 상기 무수 초산의 몰비는 1 : 0.2~1 : 0.5, 예를 들면 1 : 0.45~1 : 0.5가 될 수 있다.
- [41] 또한, 상기 방법 2에서는, 부틸레이티드하이드록시 톨루엔(BHT), p-벤조퀴논 및 페노티아딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합 방지제를 추가로 포함할 수 있다.
- [42] 본 발명에서 사용되는 페놀류 화합물은 고상의 페놀 화합물이며, 특히 비점이 약 165 °C에 이르는 p-페닐페놀을 사용하는 것이 바람직하다.
- [43] 본 발명에 사용되는 상기 페놀류 화합물 : 상기 (메타)아크릴산 무수물의 몰비는 1 : 0.5~1 : 1.5로 반응할 수 있으며, 1 : 0.9~1 : 1.1인 것이 보다 바람직하다.
- [44] 일반적으로 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 반응에 있어서 반응계의 점도가 높은 경우 유기용매를 사용하게 된다. p-페닐페놀과 같은 낮은 용해도를 갖는 반응물질을 사용하는 경우, 디메틸포름아마이드(DMF) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO) 등의 극성용매를 사용하게 된다. 이와 같은 극성 용매는 높은 끓는점으로 인하여 반응 후 제거가 어려우며, 상업적으로 이용하기 용이하지 않은 단점이 있다. 다만, n-헥산 등의 비할로젠 탄화수소계 용매는 상업적으로 이용하기 용이하다. 그리고 n-헥산 등의 비할로젠 탄화수소계 용매는 생성물인 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 용해시키지 않으므로, 고수율로 생성물을 얻을 수 있어 바람직하다. 반면, 클로로포름 등의 할로젠계 용매는 반응 후 생성된 물질을 용해시키므로, 수율을 저하시켜 바람직하지 못하다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용매는 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄, n-옥탄, 에틸 에테르, 아세토니트릴 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 비할로젠 탄화수소계 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [45] 본 발명의 반응온도는 0~100 °C에서 수행할 수 있으며, 30~80 °C에서 수행하는 것이 보다 바람직하다. 반응온도가 0 °C 미만이면 반응속도가 과도하게 저하되어 효과적이지 못하며, 반응온도가 100 °C를 초과하면 중합방지제를 사용하더라도 (메타)아크릴산 무수물 또는 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 중합반응이 발생할 수 있기 때문이다. 따라서 본 발명은 부반응이 일어날 수 있는 온도까지 반응온도를 높이지 않음으로써 고순도의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 고수율로 제조할 수 있다.
- [46] 또한, 본 발명의 반응시간은 반응전환율이 85% 이상이 될 때까지 2~12시간 동안 이루어질 수 있으며, 5~10시간 동안 수행하는 것이 보다 바람직하다.
- [47] 본 발명에 있어서, 상기 반응시 무촉매 조건에서도 반응이 가능하지만, 통상의 에스테르화 반응에 사용되는 촉매를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 촉매의 예로서 초산리튬(lithium acetate), 초산나트륨(sodium acetate), 프로피온산칼슘(calcium propionate) 등의 알칼리금속염, 피리딘, 트리에틸아민, 트리에틸다이아민 등의 아민 화합물, 황산, 붕산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산 등의 유기산 등을 들 수 있다. 상기 촉매는 (메타)아크릴산 무수물에 대하여

0.01~5.0 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.1~2.0 중량%를 사용할 수 있다.

[48] 상기 촉매는 페놀류 화합물과 함께 (메타)아크릴산 무수물에 첨가되거나, 또는 (메타)아크릴산 무수물과 함께 페놀 화합물에 첨가되거나, 또는 (메타)아크릴산 무수물, 페놀 화합물, 및 촉매의 임의의 순서대로 첨가될 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다.

[49] 본 발명에 있어서, 상기 반응시 발생할 수 있는 중합을 방지하기 위하여 부틸레이티드하이드록시톨루엔(BHT), 하이드로퀴논, p-벤조퀴논 및 페노티아딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합 방지제를 첨가할 수 있다. 상기 중합 방지제는 (메타)아크릴산 무수물의 중량을 기준으로 0.01~2.0%로 포함될 수 있다.

[50]

[51] 회수단계

[52] 상기 반응이 종료되면, 상기 반응단계에서 얻어진 수득물을 여과, 세정 및 고체화 과정을 통하여 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르 화합물을 수득할 수 있다.

[53] 상기 고체화 과정은 상기 반응을 통하여 얻어진 수득물에 수산화나트륨 수용액 또는 유기용매를 가하여 고체화시킬 수 있다. 상기 수산화나트륨의 농도는 0~20%인 것을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 5~10%인 것을 사용할 수 있다. 상기 유기용매의 예로는 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄, n-옥탄, 에틸 에테르, 아세토니트릴 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 비할로젠 탄화수소계 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[54] 또한, 상기 여과, 세정 및 고체화 과정은 -10~50 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0~30 °C에서 수행될 수 있다.

[55] 상기의 공정을 통하여 제조된 에스테르 화합물은 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르이다. 특히, 본 발명은 (메타)아크릴산 무수물과 p-페닐페놀을 반응시켜 고상의 4-바이페닐 (메타)아크릴레이트를 제조할 수 있으며, 이는 도 1의 ¹H-NMR 피크를 분석하여 확인할 수 있다.

[56] 상기 4-바이페닐 (메타)아크릴레이트(4-biphenyl methacrylate)는 110~130 °C의 녹는점을 갖는 고상 화합물이다. 도 2 및 3의 시차주사 열량측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석 결과를 보면, 도 3의 2nd run 분석 결과는 도 2의 1st run과 달리 녹는점이 측정되지 않음을 알 수 있다. 즉, 상기 4-바이페닐 (메타)아크릴레이트는 고온으로 열을 받게 되면 열분해 등의 비가역적인 거동을 보이며, 취급이 용이하지 않은 화합물인 것이다. 다만, 본 발명은 상기에서 설명하는 바와 같이 여과, 세정 및 고체화 과정만으로 4-바이페닐 (메타)아크릴레이트를 열분해시키지 않고, 고순도 및 고수율로 제조할 수 있다. 상기 순도는 90% 이상, 수율은 85% 이상인 것이 바람직하다.

[57]

[58] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[59]

발명의 실시를 위한 형태

[60] 실시예 1

[61] p-페닐페놀 100.0 g(0.59 mol), 메타아크릴산 무수물 90.6 g(0.59 mol), 노말헥산 100.0 g, 부틸레이티드하이드록시톨루엔 0.1 g, 초산나트륨 1.2 g을 반응기에 넣고 가열, 교반하며 70 °C까지 천천히 승온시킨다. 7시간 반응 후, 가스크로마토그래피(gas chromatography)로 분석하여 반응 종결 여부를 확인한다. 반응 종결 후 강하게 교반하면서 수산화나트륨 수용액 150 g을 천천히 투입한다. 상온으로 냉각하여 여과한 후 수산화나트륨 수용액으로 1회 세정하여 백색의 결정물 138.6 g을 얻었다.

[62]

[63] 실시예 2

[64] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 진행한다. 반응 종결 확인 후 노말헥산 150 g을 투입하여 강하게 교반하며 상온으로 냉각하여 여과한다. 노말헥산으로 세정하여 백색의 결정물 126 g을 얻었다.

[65]

[66] 실시예 3

[67] 반응용매로 n-헵탄을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 진행하였다.

[68]

[69] 비교예 1

[70] p-페닐페놀 17.0 g(0.10 mol), 메타아크릴산 8.6 g(0.10 mol), 톨루엔 30.0 g, 부틸레이티드하이드록시톨루엔 0.2 g, 황산 0.5 g을 콘텐서가 설치된 반응기에 넣고 가열, 교반하며 110 °C까지 천천히 승온한다. 110 °C에서 8시간 동안 탈수반응을 하였다. 가스 크로마토그래피(gas chromatography) 분석결과 반응 전환율은 2.2%였다.

[71]

[72] 비교예 2

[73] 반응 용매로 클로로포름을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응 진행하였다.

[74]

[75] 물성 측정 방법

[76] (1) 수율: (생성물의 실제 몰수/이론상 몰수) × 100의 식을 이용하여 측정하였다.

[77] (2) 순도: 영린기기의 6000 GC를 사용하고, 1% 아세톤에서, 100 °C에서 분당 10

°C/min 속도로 250 °C까지 승온한 조건에서의 분석결과를 통하여 순도를 측정하였다.

[78] (3) Cl 함량 : DIONEXC 기기 IC-5000S를 사용하고, 포타슘 하이드록사이드의 용리액, 30 °C의 오븐온도 조건에서 이온 크로마토그래피 분석을 통하여 함량을 측정하였다.

[79]

[80] 표 1

[Table 1]

		수율	순도	Cl 함량
실시예	1	99%	99%	-
	2	90%	99%	-
	3	90%	98%	-
비교예	1	N.A	-	-
	2	82%	99%	312ppm

[81]

[82] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 실시예 1 내지 3의 결과를 보면, 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 낮은 온도로 고상의 페놀계 화합물과 (메타)아크릴산 무수물을 반응시킬 때, 고순도 및 고수율로 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

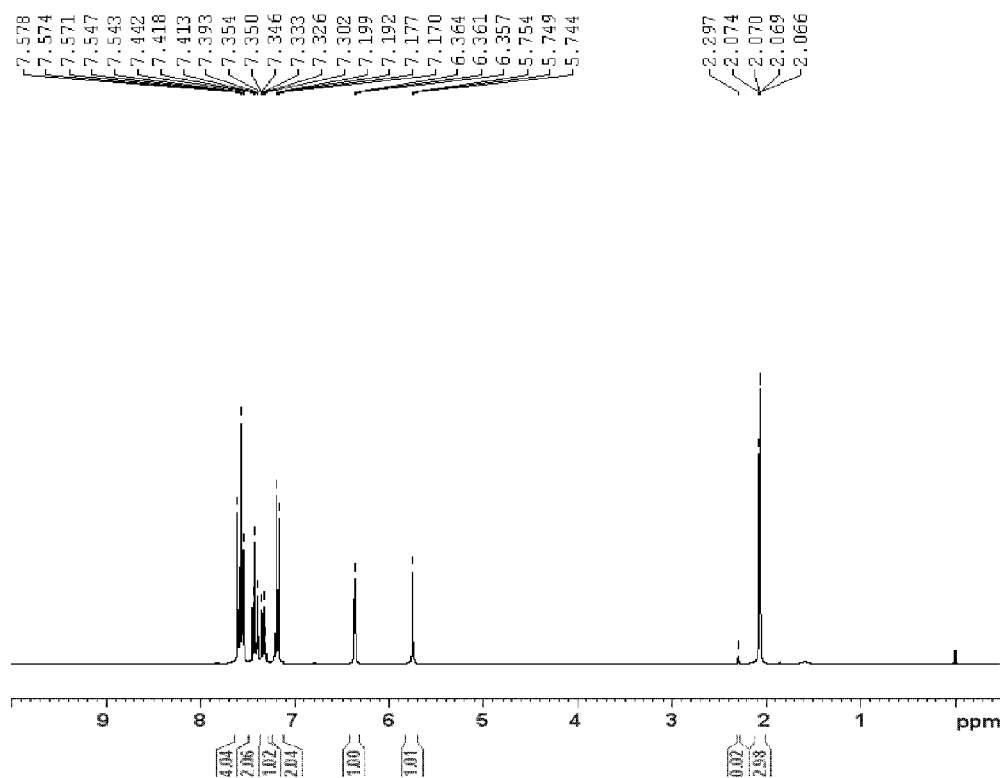
[83] 반면, 통상의 산촉매 에스테르화 반응을 통한 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조는 반응 전환율이 2.2%에 불과하여 본 발명이 목적하는 고순도 및 고수율의 생성물을 제조할 수 없다. 또한, 할로젠계 용매인 클로로포름을 사용한 비교예 2의 경우 최종 생성된 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 일부 용해시켜 수율이 저하됨을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 (메타)아크릴산 무수물 및 페놀류 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 비할로젠 탄화수소계 용매는 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄, n-옥탄, 에틸 에테르, 아세토니트릴 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 페놀류 화합물은 p-페닐페놀인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 페닐 에스테르는 4-바이페닐 (메타)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 무수물 : 상기 고상 페놀류 화합물의 몰비는 1 : 0.5~1 : 1.5인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 반응은 30~100 °C에서 2~12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 반응의 전환율은 85% 이상인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 반응은 알칼리 금속염, 아민계 화합물 또는 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매의 존재 하에 반응하는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 촉매는 (메타)아크릴산 무수물의 중량에 대하여 0.01~5.0 중량%로 가해지는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 반응은 부틸레이티드하이드록시톨루엔(BHT), 하이드로퀴논, p-벤조퀴논 및 페노티아딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 중합방지제를 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 중합방지제는 (메타)아크릴산 무수물의 중량에 대하여 0.01~1.0 중량%로 가해지는 것을 특징으로 하는

- 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 반응이 종결된 이후 반응생성물을 수산화나트륨 수용액 또는 유기용매를 가하고, 여과, 세정 및 고체화 단계를 더 포함하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 제조된 (메타)아크릴산 페닐 에스테르는 순도가 90% 이상, 수율이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르의 제조 방법.
- [청구항 14] (메타)아크릴산과 무수 초산을 반응시켜 (메타)아크릴산 무수물을 제조하는 단계; 및 비할로젠 탄화수소계 용매 하에서 상기 (메타)아크릴산 무수물 및 페놀류 화합물을 반응시키는 단계; 를 포함하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 무수물을 제조하는 단계는 상기 (메타)아크릴산 100 중량%에 대하여 촉매 0.01~3.0 중량%를 가하는 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 : 상기 무수 초산의 몰비는 1 : 0.2~1 : 0.5인 것을 특징으로 하는 고상의 (메타)아크리산 페닐 에스테르를 제조하는 방법.
- [청구항 17] 제1항 내지 제16항에 따른 제조방법에 의하여 제조되는 고상의 (메타)아크릴산 페닐 에스테르.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

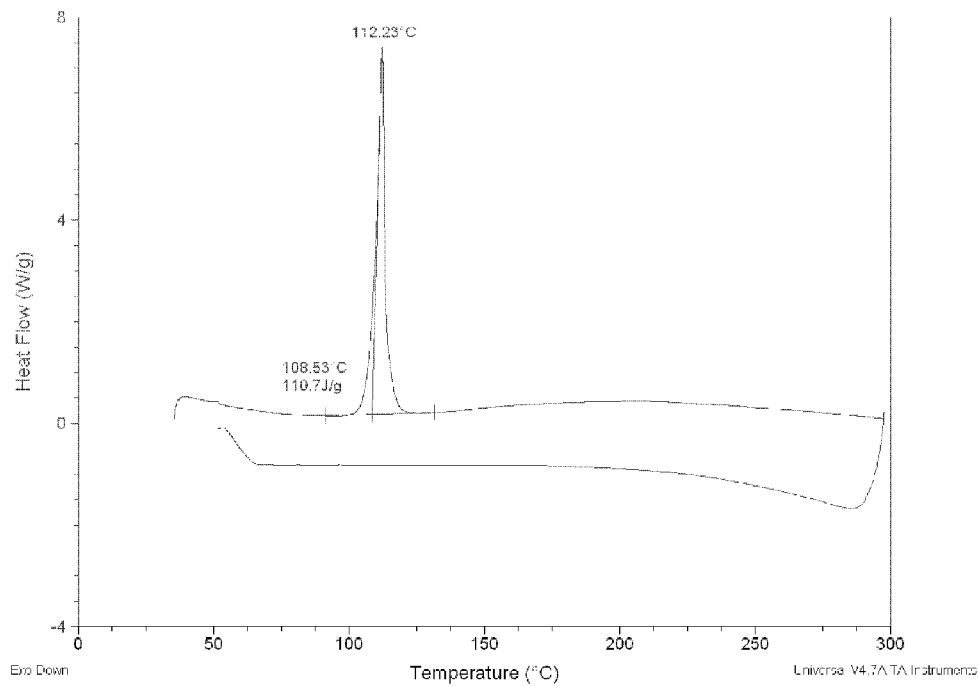
Sample: 4-BPM
Size: 6.2000 mg

DSC

File: W:\Data\DSC\2011\110713.019

Run Date: 15-Jul-2011 18:05

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303



[Fig. 3]

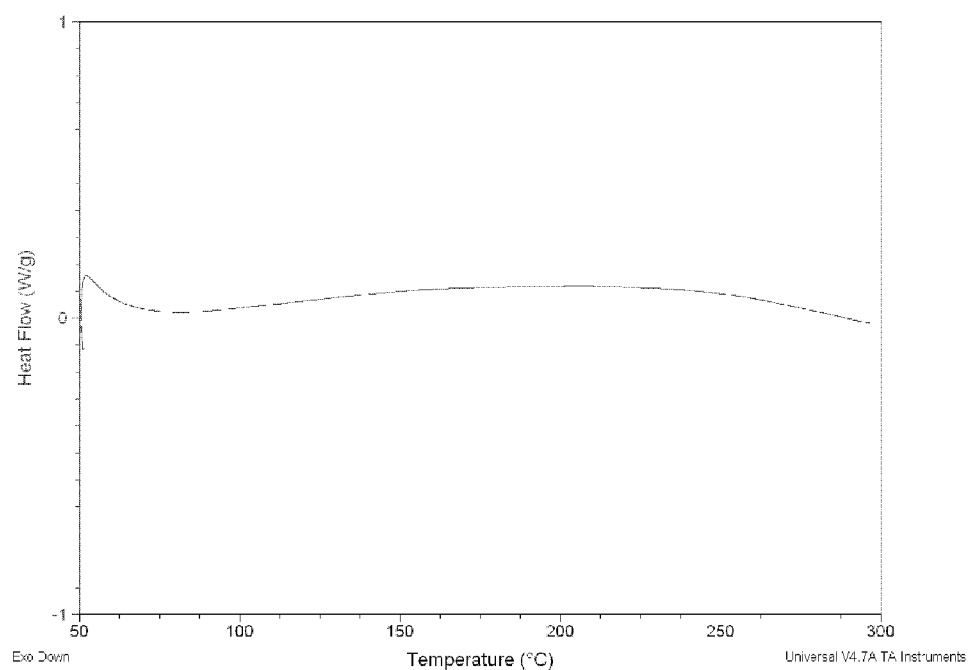
Sample: 4-BPM
Size: 6.2000 mg

DSC

File: W:\Data\DSC\2011\110713.019

Run Date: 15-Jul-2011 18:05

Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/005277**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 67/08(2006.01)i, C07C 69/614(2006.01)i, C07C 51/56(2006.01)i, B01J 31/04(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)

C07C 67/08; C07B 61/00; B01J 31/04; C07C 69/54; C07C 67/54

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: methacrylic anhydride, phenyl, ester, catalyst, acetic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-191590 A (NOF CORP) 11 July 2000	1-9,12-16
Y	See paragraphs [0005] - [0012], the examples and the claims.	10-11
Y	KR 10-2009-0073839 A (DAELIM CHEMICAL CO., LTD.) 03 July 2009 See paragraph [0019] and the claims.	10-11
Y	KR 10-0828188 B1 (DAELIM CHEMICAL CO., LTD.) 08 May 2008 See paragraph [0031] and the claims.	10-11
A	JP 2009-173557 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 06 August 2009 See paragraphs [0008] - [0025], the examples and the claims.	1-16



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

16 JANUARY 2013 (16.01.2013)

Date of mailing of the international search report

17 JANUARY 2013 (17.01.2013)

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

International application No.

PCT/KR2012/005277

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.:
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:

3. ☒ Claims Nos.: **17**
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/KR2012/005277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2000-191590 A	11.07.2000	NONE	
KR 10-2009-0073839 A	03.07.2009	NONE	
KR 10-0828188 B1	08.05.2008	NONE	
JP 2009-173557 A	06.08.2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C07C 67/08(2006.01)i, C07C 69/614(2006.01)i, C07C 51/56(2006.01)i, B01J 31/04(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07C 67/08; C07B 61/00; B01J 31/04; C07C 69/54; C07C 67/54 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: methacrylic anhydride, phenyl, ester, catalyst, acetic acid		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y Y Y A	JP 2000-191590 A (NOF CORP) 2000.07.11. 문단번호 [0005] - [0012], 실시예 및 청구의 범위 참조. KR 10-2009-0073839 A (주식회사 대림화학) 2009.07.03. 문단번호 [0019] 및 청구의 범위 참조. KR 10-0828188 B1 (주식회사 대림화학) 2008.05.08. 문단번호 [0031] 및 청구의 범위 참조. JP 2009-173557 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 2009.08.06. 문단번호 [0008] - [0025], 실시예 및 청구의 범위 참조.	1-9, 12-16 10-11 10-11 10-11 1-16
☐ 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 01월 16일 (16.01.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 01월 17일 (17.01.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이창남 전화번호 82-42-481-5527

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:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: 17
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 2000-191590 A	2000.07.11	없음	
KR 10-2009-0073839 A	2009.07.03	없음	
KR 10-0828188 B1	2008.05.08	없음	
JP 2009-173557 A	2009.08.06	없음	