

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 9월 26일 (26.09.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/141523 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 307/48 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/002081
- (22) 국제출원일: 2013년 3월 15일 (15.03.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0027445 2012년 3월 18일 (18.03.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, Chungcheongnam-do (KR). 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-015 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김백진 (KIM, Baek Jin); 331-735 충청남도 천안시 서북구 불당동 현대아이파크 105-1502, Chungcheongnam-do (KR). 조진구 (CHO, Jin Ku); 446-566 경기도 용인시 기흥구 보정동 신촌마을포스홈타운 1 단지아파트 209-701, Gyeonggi-do (KR). 김상용 (KIM, Sang Yong); 331-230 충청남도 천안시 서북구 불당동 동일하이빌 208-804, Chungcheongnam-do (KR). 이도훈 (LEE, Do Hoon); 137-779 서울시 서초구 서초 4동 삼풍아파트 16-1503, Seoul (KR). 김영규 (KIM, Young Gyu); 435-743 경기도 군포시 삼본 2동 백합아파트 1123-1101, Gyeonggi-do (KR). 강은실 (KANG, Eun Sil); 152-090 서울시 구로구 개봉본동 475 영화아파트 102-1102, Seoul (KR). 홍연우 (HONG, Yeon-Woo); 463-777 경기도 성남시 분당구 중앙공원로 20 시범단지현대아

파트 421-1303, Gyeonggi-do (KR). 채다원 (CHAE, Da Won); 158-757 서울시 양천구 목 1동 목동 7단지아파트 724-505, Seoul (KR).

(74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 137-871 서울시 서초구 반포대로 23길 13, 아트스페이스빌딩 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, 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))



WO 2013/141523 A1

(54) Title: NOVEL METHOD FOR PREPARING 5-ACETOXYMETHYLFURFURAL USING ALKYLAMMONIUM ACETATE

(54) 발명의 명칭 : 알킬암모늄아세테이트염을 이용한 새로운 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing 5-acetoxymethylfurfural, comprising a step of synthesizing 5-acetoxymethylfurfural by reacting 5-halomethyl furfural with alkylammonium acetate. The present invention can provide a method for preparing 5-acetoxymethylfurfural which is economic and has high reaction efficiency even without using an additional base.

(57) 요약서: 본 발명은 5-할로메틸푸르푸랄을 알킬암모늄아세테이트염과 반응시켜 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계를 포함하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법에 관한 것으로서, 별도의 염기를 사용하지 않고 경제적이고 높은 반응효율을 보이는, 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 알킬암모늄아세테이트염을 이용한 새로운 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법

기술분야

- [1] 본원은 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법으로, 더욱 상세하게는 경제적이고 반응효율이 높은, 알킬암모늄아세테이트염을 이용하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 세계적인 에너지 수요 증가와 함께 전통적인 에너지원의 고갈로 인하여 현재 대체 에너지 개발이 각광받고 있다. 이 중에서도 바이오매스는 미국 에너지성에 의해 진행된 대체에너지 개발 프로젝트인 바이오매스에서의 연료 생산 등에서 보듯이 크게 주목을 받고 있는 재생이 가능한 양적 생물자원이다. 5-하이드록시메틸푸르푸랄 (HMF, 5-hydroxymethylfurfural)은 이미 생산 및 사용이 확립되어 있는 석유화학 기반의 기초 화합물을 대신할 수 있는 바이오매스 유래 물질 중 하나로, 현재까지 계속 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.
- [3] HMF의 합성은 금속 촉매 존재 하에서 6탄당의 탈수 반응을 통한 반응이 주로 보고되어 있으나, 이들은 특정한 반응용매의 사용으로 인한 분리의 어려움, 금속 촉매 사용으로 인한 무수조건, 수율 저하 등과 같은 어려움으로 인하여 상용화에 어려움이 있었다. 이를 해결하기 위한 방법의 일환으로 HMF 및 그 유도체의 전구체이며 보다 안정성이 있고 합성 수율이 높은 5-클로로메틸푸르푸랄(CMF, 5-chloromethylfurfural)의 합성이 M. Mascal과 E. B. Nikitin에 의해 제시된 바 있다 (*Chem. Sus. Chem.* **2009**, *2*, 859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7924).
- [4] 5-아세트옥시메틸푸르푸랄(AcHMF, 5-acetoxymethylfurfural)은 CMF를 출발물질로 하는 HMF의 유도체화 반응에서 주 목표물질 중 하나이다. 이는 HMF와의 구조적 유사성으로 인해 높은 반응성과 다작용기성을 가지고 있으면서도, 친유성이 크고 비교적 안정한 편이어서 최근 플란계열의 단량체 합성시 HMF를 대체할 수 있기 때문이다.
- [5] 5-클로로메틸푸르푸랄(5-chloromethylfurfural)로부터 AcHMF를 합성하는 방법은 아세트산과 무기 염기를 사용하는 것이 보고(US2008/221205 A1) 되었으나 이는 수율이 높지 않아 실용성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.
- [6] 따라서 AcHMF에 대한 효율적인 제조 방법이 개발되고 그에 따른 대량 생산 공정이 갖추어져 가격이 충분히 낮은 원료의 확보가 이루어진다면 산업 제품으로서의 AcHMF의 수요 범위를 확대시킬 수 있을 것이다.

발명의 상세한 설명

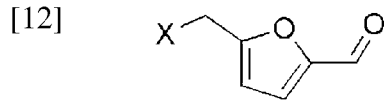
기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명은 전술한 종래의 문제점들을 해결하기 위해 창안된 발명으로 본 발명의 첫번째 과제는 플랫폼 화합물로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 두번째 과제는 제조 공정이 간단하고 높은 반응 수율을 갖는 경제적인 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 세번째 과제는 바이오매스 유래 물질을 반응원료로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공하는 것이다.

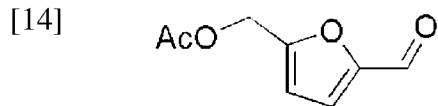
과제 해결 수단

- [10] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄을 알킬암모늄아세테이트염과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계를 포함하는, 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공한다.

[11] [화학식 1]



[13] [화학식 2]



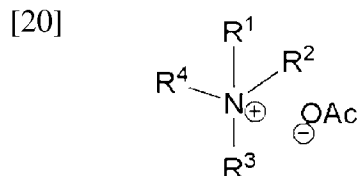
- [15] 상기 화학식 1에서 X는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자 중에서 선택된 어느 하나이고,

- [16] 상기 화학식 2에서 AcO는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ 이다.

- [17] 또한 상기 알킬암모늄아세테이트염은 1차암모늄아세테이트염, 2차암모늄아세테이트염, 3차암모늄아세테이트염 및 4차암모늄아세테이트염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

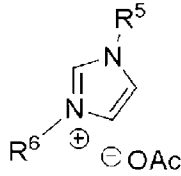
- [18] 또한 상기 알킬암모늄아세테이트염은 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4로 표시되는 알킬암모늄아세테이트염 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[19] [화학식 3]



[21] [화학식 4]

[22]



[23] 상기 화학식 3 및 4에서

[24] R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 직쇄형 알킬기, C3 내지 C10 분쇄형 알킬기, 또는 C3 내지 C14 시클로알킬기이고,

[25] AcO는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 이다.

[26] 본 발명에서, 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 유기용매 1에서 수행될 수 있다.

[27] 상기 유기용매 1은 니트릴, 에테르, 클로로알칸, 케톤, 에스터 화합물인 용매가 사용될 수 있으며, 구체적인 예로서는 아세토니트릴, 프로피오노니트릴, 아디포니트릴, 벤조니트릴 디메틸에테르, 디에틸 에테르, 디프로필에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸에틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 일염화메탄, 이염화메탄, 삼염화메탄, 사염화메탄, 이염화에탄, 삼염화에탄, 사염화에탄, 이염화에틸렌, 삼염화에틸렌, 사염화에틸렌, 이염화프로판, 삼염화프로판, 아세톤, 메틸에틸케톤, 에틸에틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필아세테이트 및 tert-부틸아세테이트 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[28] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법은 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계 후에 유기용매 2와 물을 이용한 추출을 통하여 화학식 2의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[29] 상기 유기용매 2는 디에틸 에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 셀로소르브 아세테이트, 에틸 셀로소르브 아세테이트, 디에틸 셀로소르브 아세테이트, 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트, 이염화메탄, 삼염화메탄, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤 및 2-헵타논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [30] 상기 알킬암모늄아세테이트염의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄 1당량부에 대하여 1 내지 30 당량부가 사용될 수 있다.
- [31] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 -80 내지 100°C에서 수행될 수 있다.
- [32] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 1 내지 120분 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [33] 따라서 본 발명은 HMF와 같이 플랫폼 화합물로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [34] 본 발명은 별도의 염기를 사용하지 않고 제조 공정이 간단하고 높은 반응 수율을 갖는 경제적인 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [35] 본 발명은 바이오매스 유래 물질을 반응원료로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [37] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [38] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [39] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 직쇄형, 분쇄형 또는 환형의 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.
- [40] 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.
- [41] 알킬기는 C1 내지 C14 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로는 C1 내지 C10

알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.

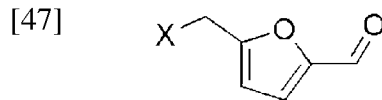
[42] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[43] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

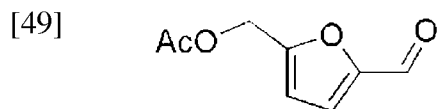
[44] 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조

[45] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄을 알킬암모늄아세테이트염과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계를 포함하는, 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공한다.

[46] [화학식 1]



[48] [화학식 2]



[50] 상기 화학식 1에서 X는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자 중에서 선택된 어느 하나이고,

[51] 상기 화학식 2에서 AcO는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ 이다.

[52] 상기 알킬암모늄아세테이트염은 1차암모늄아세테이트염, 2차암모늄아세테이트염, 3차암모늄아세테이트염 및 4차암모늄아세테이트염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[53] 상기 알킬암모늄아세테이트염은 1차암모늄아세테이트염, 2차암모늄아세테이트염, 3차암모늄아세테이트염 및 4차암모늄아세테이트염일 수 있다.

[54] 본 명세서에서 1차암모늄아세테이트염은 암모늄 이온(NH₄⁺)의 1개의 수소가 알킬기로 치환된 1차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염일 수 있다.

[55] 본 명세서에서 2차암모늄아세테이트염은 암모늄 이온(NH₄⁺)의 2개의 수소가 모두 알킬기로 치환된 2차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염이거나, 또는 암모늄 이온(NH₄⁺)의 2개의 수소가 암모늄이온의 질소와 이중결합을 하는 탄소를 포함하는 1개의 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기로 치환된 2차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염일 수 있다.

[56] 본 명세서에서 3차암모늄아세테이트염은 암모늄 이온(NH₄⁺)의 3개의 수소가

모두 알킬기로 치환된 3차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염이거나, 또는 암모늄 이온(NH_4^+)의 2개의 수소가 암모늄이온의 질소와 이중결합을 하는 탄소를 포함하는 1개의 탄화수소기 또는 헤테로탄화수소기로 치환되고 1개의 수소가 알킬기로 치환된 3차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염일 수 있다. 3차암모늄아세테이트염의 구체적인 예로서는 1-에틸-이미다졸 아세테이트(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate)을 들 수 있다.

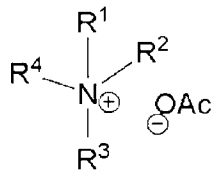
[57] 본 명세서에서 4차암모늄아세테이트염은 암모늄 이온(NH_4^+)의 4개의 수소가 모두 알킬기로 치환된 4차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염이거나, 또는 암모늄 이온(NH_4^+)의 2개의 수소가 암모늄이온의 질소와 이중결합을 하는 탄소를 포함하는 1개의 탄화수소기 또는 헤테로탄화수소기로 치환되고 2개의 수소가 모두 알킬기로 치환된 4차암모늄이온과 아세테이트이온이 결합된 염일 수 있다. 4차암모늄아세테이트염의 구체적인 예로서는 1-에틸-3-메틸이미다졸 아세테이트(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate)을 들 수 있다.

[58] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소 또는 수소인 것을 의미한다.

[59] 또한 구체적으로 상기 알킬암모늄아세테이트염은 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4로 표시되는 알킬암모늄아세테이트염 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

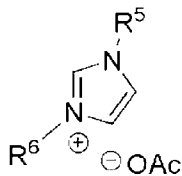
[60] [화학식 3]

[61]



[62] [화학식 4]

[63]



[64] 상기 화학식 3 및 4에서

[65] R^1 내지 R^6 은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 직쇄형 알킬기, C3 내지 C10 분쇄형 알킬기, 또는 C3 내지 C14 시클로알킬기이고,

[66] AcO^- 는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ 이다.

[67] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 유기용매 1에서 수행될 수 있다.

[68] 여기서, 상기 유기용매 1은 아세토니트릴, 프로피오노니트릴, 아디포니트릴,

벤조니트릴 디메틸에테르, 디에틸 에테르, 디프로필에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸에틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 일염화메탄, 이염화메탄, 삼염화메탄, 사염화메탄, 이염화에탄, 삼염화에탄, 사염화에탄, 이염화에틸렌, 삼염화에틸렌, 사염화에틸렌, 이염화프로판, 삼염화프로판, 아세톤, 메틸에틸케톤, 에틸에틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필아세테이트 및 tert-부틸아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [69] 상기 알킬암모늄아세테이트염의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄 1당량부에 대하여 1 내지 30 당량부가 사용될 수 있고, 그 함량이 1 당량부 미만이면 반응물이 모두 반응하지 않아 수율이 떨어지고, 30 당량부를 초과하면 경제성에 손실을 입게된다.
- [70] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 -80 내지 100°C, 보다 바람직하게는 0 내지 80°C에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 -80°C 미만에서 수행되면 반응이 느리게 진행되고 100°C를 초과한 온도에서 수행되면 반응이 너무 격렬하게 진행되어 부반응이 다량 생성될 수 있다.
- [71] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 1 내지 120분, 보다 바람직하게는 10 내지 100분 동안 수행될 수 있다. 합성 반응 시간이 1분 미만이면 출발물질이 모두 반응하지 못할 수 있고, 120분을 초과하면 더 이상 반응이 진행하지 않을 수 있다.
- [72] 현재 할로메틸푸르푸랄(halomethylfurfural)로부터 AcHMF를 합성하는 방법은 아세트산과 무기 염기를 사용하는 것이 주로 보고되어 있다. 그러나 이는 수율이 높지 않아 실용성이 떨어지며, 별도의 염기를 사용해야 하는 단점을 가지고 있다.
- [73] 본 발명은 빠른 반응속도와 높은 수율을 얻을 수 있는 알킬암모늄염을 사용하여 위와 같은 단점을 개선하였다.
- [74] 반응은 일반적으로 상압에서 이루어지나, 압력을 바꾸어 진행할 수도 있으며 그 변경되는 압력에 따라 적절히 반응 시간과 온도 역시 조절할 수 있음은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 갖는 자에게는 자명한 것으로 이해될 수 있다.
- [75] 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 분리
- [76] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법은 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계 후에 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 용해하는 유기용매 2와 물을 이용한 추출을 통하여 화학식 2의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [77] 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 추출을 통한 분리 단계를 간략히 기술하면 다음과 같다. 이는 염으로 존재하는 알킬암모늄 할라이드와 5-아세트옥시메틸푸르푸랄이 각각 다른 용해도를 가지는 것을 이용한 분리 방법이다.
- [78] 상기 사용되는 유기용매 2는 여러 가지를 사용할 수 있으나 극성의 정도에 따라

5-아세트옥시메틸푸르푸랄이 잘 녹지 않을 수 있기 때문에 상대적으로 극성도가 높은 유기용매를 사용할 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용할 수 있는 유기용매는 아민 계열이 아니며 물과 잘 섞이지 않는 유기용매를 사용할 수 있다.

- [79] 상기 유기용매 2의 구체적인 예로서 디에틸 에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 셀로소르브 아세테이트, 에틸 셀로소르브 아세테이트, 디에틸 셀로소르브 아세테이트, 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트, 이염화메탄, 삼염화메탄, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤 또는 2-헵타논을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [80] 산염기 추출시 사용하는 유기용매 2의 함량은 물의 동량 내지 500배, 보다 바람직하게는 물의 10 내지 100배 범위로 사용할 수 있다. 이 때, 유기용매 2의 함량이 물의 동량 미만이면 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 추출이 어렵고, 물의 100배를 초과하면 추출효과가 감소할 수 있다.
- [81] 본 발명에서의 수율은 별도의 언급이 명시되어 있지 않는 한 다음 식 1로 표시된다.
- [82] [식 1]
- [83] 수율 (%) = (실제 수율 / 이론적인 수율) X 100
- [84] 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 제공할 수 있다.
- [85] 이하 본 발명의 구성을 아래의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 이에 제한되는 것은 아니다.
- [86] [실시예]
- [87] 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다.
- [88] 실시예 1
- [89] 둥근 플라스크에 유기용매로서 사이안화메틸(acetonitrile) 2 ml를 첨가하고 5-클로로메틸푸르푸랄(CMF, 화합물 I) 0.145 g (1 mmol)을 녹인 후, 테트라부틸암모늄 아세테이트(tetrabutylammonium acetate) 0.302 g (1 mmol)을 넣고 상압, 상온에서 5분간 반응 시켰다. 반응이 종료된 후, 소량의 물(5 ml)과 에틸아세테이트 (20 ml씩 2회 첨가하여 사용)를 추가하여 추출한다. 얻어진

유기층을 감압 농축하면 연노랑색 액체 형태의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄(AcHMF, 화합물 II)을 얻을 수 있다. 생성물의 수율은 97% 이다.

[90] 상기 연노랑색 액체는 목적물임을 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며, 분석자료는 아래와 같았다.

[91] AcHMF : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 9.65 (s, 1H), 7.25 (d, $J=3.6$, 1H), 6.62 (d, $J=3.6$, 1H), 5.13 (s, 2H), 2.12 (s, 3H)

[92] 실시에 2

[93] 둥근 플라스크에 유기용매로서 사이안화메틸(acetonitrile) 2 ml를 첨가하고 5-클로로메틸푸르푸랄(CMF, 화합물 I) 0.145 g (1 mmol)을 녹인 후, 테트라메틸암모늄 아세테이트(tetramethylammonium acetate) 0.133 g (1 mmol)을 넣고 상압, 상온에서 5분간 반응 시켰다. 반응이 종료된 후, 소량의 물(5 ml)과 에틸아세테이트 (20 ml씩 2회 첨가하여 사용)를 추가하여 추출한다. 얻어진 유기층을 감압 농축하면 연노랑색 액체 형태의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄(AcHMF, 화합물 II)을 얻을 수 있다. 생성물의 수율은 95% 이다.

[94] 상기 연노랑색 액체는 목적물임을 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며, 분석자료는 아래와 같았다.

[95] AcHMF : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 9.65 (s, 1H), 7.25 (d, $J=3.6$, 1H), 6.62 (d, $J=3.6$, 1H), 5.13 (s, 2H), 2.12 (s, 3H)

[96] 실시에 3

[97] 둥근 플라스크에 유기용매로서 사이안화메틸(acetonitrile) 2 ml를 첨가하고 5-클로로메틸푸르푸랄(CMF, 화합물 I) 0.145 g (1 mmol)을 녹인 후, 1-에틸-3-메틸이미다졸 아세테이트(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) 0.170 g (1 mmol)을 넣고 상압, 상온에서 5분간 반응 시켰다. 반응이 종료된 후, 소량의 물(5 ml)과 에틸아세테이트 (20 ml씩 2회 첨가하여 사용)를 추가하여 추출한다. 얻어진 유기층을 감압 농축하면 연노랑색 액체 형태의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄(AcHMF, 화합물 II)을 얻을 수 있다. 생성물의 수율은 36% 이다.

[98] 상기 연노랑색 액체는 목적물임을 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며, 분석자료는 아래와 같았다.

[99] AcHMF : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 9.65 (s, 1H), 7.25 (d, $J=3.6$, 1H), 6.62 (d, $J=3.6$, 1H), 5.13 (s, 2H), 2.12 (s, 3H)

[100] 비교예 1

[101] 둥근 플라스크에 유기용매로서 사이안화메틸(acetonitrile) 2 ml를 첨가하고 5-클로로메틸푸르푸랄(CMF, 화합물 I) 0.145 g (1 mmol)을 녹인 후, 암모늄 아세테이트(ammonium acetate, 0.077 g, 1 mmol)을 넣고 상온 상압에서 반응시켰다. 얇은막 크로마토그래피를 통하여 반응의 진행여부를 살펴

보았으나, 생성물이 생기고 있음이 발견되지 않았다. 분석을 위하여 소량의 물(5 ml)과 에틸아세테이트 (20 ml씩 2회 첨가하여 사용)를 추가하여 추출한다.

얻어진 유기층을 감압 농축하였으나 연노랑색 액체 형태의

5-아세트옥시메틸푸르푸랄(AcHMF, 화합물 II)을 얻을 수 없었고, 출발 물질인 5-클로로메틸푸르푸랄만을 회수하였다.

[102] 핵자기 공명 분석

[103] 핵자기 공명분석은 각각의 생성물을 내부 표준 물질 테트라메틸실란(TMS)이 0.05 % 포함된 중수소화 클로로포름(CDCl_3)에 녹인 후 Bruker사의 AVIII400(1H-400 MHz)에서 측정하였다.

[104] 이상에서 기술한 바와 같이, 본 발명에서의 알킬암모늄 아세테이트염을 이용한 반응은 부가가치가 높은 AcHMF를 높은 수율로 빠른 시간 내에 얻을 수 있다. 이는 친핵체로서 유기용매에 대한 용해도가 높은 알킬암모늄 아세테이트염을 사용함으로써 반응속도가 빠르고, AcHMF가 친유성이 커서 추출이 용이하기 때문으로 생각할 수 있다.

[105] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[106] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[107] 따라서 본 발명은 HMF와 같이 플랫폼 화합물로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.

[108] 본 발명은 별도의 염기를 사용하지 않고 제조 공정이 간단하고 높은 반응 수율을 갖는 경제적인 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.

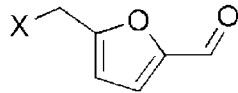
[109] 본 발명은 바이오매스 유래 물질을 반응원료로 사용할 수 있는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법을 제공할 수 있다.

청구범위

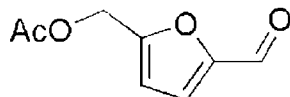
[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄을 알킬암모늄아세테이트염과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계를 포함하는, 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서 X는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자 중에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 2에서 AcO는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ 이다.

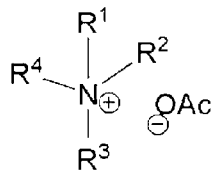
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 알킬암모늄아세테이트염은 1차암모늄아세테이트염, 2차암모늄아세테이트염, 3차암모늄아세테이트염 및 4차암모늄아세테이트염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.

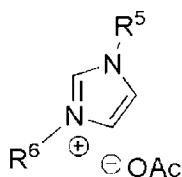
[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 알킬암모늄아세테이트염은 하기 화학식 3 및 하기 화학식 4로 표시되는 알킬암모늄아세테이트염 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 4에서

R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 직쇄형 알킬기, C3 내지 C10 분쇄형 알킬기, 또는 C3 내지 C14 시클로알킬기이고, AcO는 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ 이다.

- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 유기용매 1에서 수행되는 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 유기용매 1은 아세토니트릴, 프로피오노니트릴, 아디포니트릴, 벤조니트릴 디메틸에테르, 디에틸 에테르, 디프로필에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸에틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 일염화메탄, 이염화메탄, 삼염화메탄, 사염화메탄, 이염화에탄, 삼염화에탄, 사염화에탄, 이염화에틸렌, 삼염화에틸렌, 사염화에틸렌, 이염화프로판, 삼염화프로판, 아세톤, 메틸에틸케톤, 에틸에틸케톤, 메틸아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필아세테이트 및 tert-부틸아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법은 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계 후에 유기용매 2와 물을 이용한 추출을 통하여 화학식 2의 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 유기용매 2는 디에틸 에테르, 디클로로에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 셀로소르브 아세테이트, 에틸 셀로소르브 아세테이트, 디에틸 셀로소르브 아세테이트, 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트, 이염화메탄, 삼염화메탄, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤 및 2-헵타논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의

- 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 알킬암모늄아세테이트염의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 5-할로메틸푸르푸랄 1당량부에 대하여 1 내지 30 당량부가 사용되는 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 -80 내지 100°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 5-아세트옥시메틸푸르푸랄을 합성하는 단계는 1 내지 120분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 5-아세트옥시메틸푸르푸랄의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/002081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 307/48(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)

C07D 307/48; A61K 31/341; C07D 307/00; C07D 307/46; A61P 19/10

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: 5-acetoxymethylfurfural, 5-chloromethylfurfural

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 2008-0221205 A1 (KIM, Jung-Keun et al.) 11 September 2008 See the entire document | 1-10 |
| A | WO 2007-104515 A1 (AVANTIUM INTERNATIONAL B.V.) 20 September 2007 See the entire document | 1-10 |
| A | JP 53-105472A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 13 September 1978 See the entire document | 1-10 |
| A | EP 0044186 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 20 January 1982 See the entire document | 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

"I" 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

28 JUNE 2013 (28.06.2013)

Date of mailing of the international search report

28 JUNE 2013 (28.06.2013)

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/KR2013/002081

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| US 2008-0221205 A1 | 11.09.2008 | AU 2003-273096 A1 | 13.05.2004 |
| | | AU 2003-273096 A8 | 13.05.2004 |
| | | JP 2006-515276 A | 25.05.2006 |
| | | KR 10-0528176 B1 | 15.11.2005 |
| | | KR 10-0575479 B1 | 10.05.2006 |
| | | KR 10-2005-0080452 A | 12.08.2005 |
| | | US 2006-0004088 A1 | 05.01.2006 |
| | | WO 2004-037804 A1 | 06.05.2004 |
| WO 2007-104515 A1 | 20.09.2007 | AU 2007-224708 A1 | 20.09.2007 |
| | | AU 2007-224708 B2 | 06.10.2011 |
| | | BR P10707099A2 | 19.04.2011 |
| | | CA 2645060 A1 | 20.09.2007 |
| | | CN 101421259 A | 29.04.2009 |
| | | EP 1834951 A1 | 19.09.2007 |
| | | EP 2001859 A1 | 17.12.2008 |
| | | EP 2001859 B1 | 19.05.2010 |
| | | EP 2050742 A1 | 22.04.2009 |
| | | EP 2050742 B1 | 07.07.2010 |
| | | EP 2053047 A1 | 29.04.2009 |
| | | EP 2105439 A1 | 30.09.2009 |
| | | EP 2105439 B1 | 19.10.2011 |
| | | JP 2009-529551 A | 20.08.2009 |
| | | US 2009-0306415 A1 | 10.12.2009 |
| US 8242293 B2 | 14.08.2012 | | |
| JP 53-105472 A | 13.09.1978 | JP 1274425 C | 31.07.1985 |
| EP 0044186 A1 | 20.01.1982 | DE 3167444 D1 | 10.01.1985 |
| | | EP 0044186 B1 | 28.11.1984 |
| | | JP 1318692 C | 29.05.1986 |
| | | JP 57-024379 A | 08.02.1982 |
| | | JP 60-045877 B | 12.10.1985 |
| | | US 04335049 A | 15.06.1982 |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07D 307/48(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07D 307/48; A61K 31/341; C07D 307/00; C07D 307/46; A61P 19/10

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: 5-acetoxymethylfurfural, 5-chloromethylfurfural

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|---|--------|
| A | US 2008-0221205 A1 (KIM JUNG-KEUN 등 10명) 2008.09.11 문헌 전체 참고 | 1-10 |
| A | WO 2007-104515 A1 (AVANTIUM INTERNATIONAL B.V.) 2007.09.20 문헌 전체 참고 | 1-10 |
| A | JP 53-105472A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1978.09.13 문헌 전체 참고 | 1-10 |
| A | EP 0044186 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1982.01.20 문헌 전체 참고 | 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 06월 28일 (28.06.2013) | 국제조사보고서 발송일 2013년 06월 28일 (28.06.2013) |
|--|---|

| | |
|--|-----------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140 | 심사관 최원철 전화번호 82-42-481-5578 |
|--|-----------------------------------|



| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--|--|
| US 2008-0221205 A1 | 2008.09.11 | AU 2003-273096 A1 AU 2003-273096 A8 JP 2006-515276 A KR 10-0528176 B1 KR 10-0575479 B1 KR 10-2005-0080452 A US 2006-0004088 A1 WO 2004-037804 A1 | 2004.05.13 2004.05.13 2006.05.25 2005.11.15 2006.05.10 2005.08.12 2006.01.05 2004.05.06 |
| WO 2007-104515 A1 | 2007.09.20 | AU 2007-224708 A1 AU 2007-224708 B2 BR PI0707099A2 CA 2645060 A1 CN 101421259 A EP 1834951 A1 EP 2001859 A1 EP 2001859 B1 EP 2050742 A1 EP 2050742 B1 EP 2053047 A1 EP 2105439 A1 EP 2105439 B1 JP 2009-529551 A US 2009-0306415 A1 US 8242293 B2 | 2007.09.20 2011.10.06 2011.04.19 2007.09.20 2009.04.29 2007.09.19 2008.12.17 2010.05.19 2009.04.22 2010.07.07 2009.04.29 2009.09.30 2011.10.19 2009.08.20 2009.12.10 2012.08.14 |
| JP 53-105472 A | 1978.09.13 | JP 1274425 C | 1985.07.31 |
| EP 0044186 A1 | 1982.01.20 | DE 3167444 D1 EP 0044186 B1 JP 1318692 C JP 57-024379 A JP 60-045877 B US 04335049 A | 1985.01.10 1984.11.28 1986.05.29 1982.02.08 1985.10.12 1982.06.15 |