

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년10월04일  
C07C 29/80 (2006.01) (11) 등록번호 10-0630979  
(24) 등록일자 2006년09월26일

(21) 출원번호 10-2001-7002079 (65) 공개번호 10-2001-0072753  
(22) 출원일자 2001년02월17일 (43) 공개일자 2001년07월31일  
번역문 제출일자 2001년02월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/018709 (87) 국제공개번호 WO 2000/10953  
국제출원일자 1999년08월18일 국제공개일자 2000년03월02일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 루마니아, 남아프리카, 그라나다, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 싱가포르, 크로아티아, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 60/096,939 1998년08월18일 미국(US)

(73) 특허권자 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 선카라,하리,바부  
미국19808델라웨어주월밍톤리메릭씨클5509아파트먼트43

우마일,로버트,존2세  
미국19061펜실바니아주부쓰원나아만스크리크로드1456

(74) 대리인 장수길  
김영

심사관 : 오세주

## (54) 1,3-프로판디올의 정제 방법

### 요약

1,3-프로판디올로부터 불순물, 특히 색 형성 불순물을 제거하는 방법이 기재되어 있다.

### 색인어

1,3-프로판디올, 색 형성 불순물, 산 촉매, 정제.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 불순물, 특히 색 형성 불순물을 1,3-프로판디올로부터 제거하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

1,3-프로판디올은 폴리에테르 글리콜, 폴리에스테르 단독중합체 및 공중합체, 및 열가소성 탄성중합체를 위한 전구체이다. 이러한 생성물의 품질은 일반적으로 원료의 품질에 따라 달라진다. 섬유와 같은 몇몇 용도의 경우, 착색 품질은 주요 관심 사항이다. 1,3-프로판디올로부터 유도된 생성물이 변색으로 인한 어려움이 있다는 것이 공지되어 있다. 1,3-프로판디올 출발 물질의 상업적으로 시판되는 시료는 갈색 폴리에테르 글리콜을 생성한다. 시판되는 1,3-프로판디올로부터 제조된 생성물로부터 색을 제거하고자 하는 기재된 시도들은 힘이 들며 비용이 많이 든다. 심지어 광범위한 정제 공정후에도 많은 생성물들이 황색을 보유했다.

미국 특허 제2,520,733호는 산 촉매(2.5 내지 6 중량%)의 존재하에 약 175 내지 200℃의 온도에서 1,3-프로판디올로부터 제조된 폴리올의 정제 방법을 개시하고 있다. 이러한 정제 방법은 중합체를 풀러(Fuller)의 토류에 삼투시킨 후, 수소 첨가 반응시키는 것을 포함한다. 심지어 이러한 광범위한 정제 공정후에도 최종 생성물의 색은 여전히 연황색이다.

미국 특허 제3,326,985호는 저분자량 폴리(1,3-프로판디올)을 질소하에 진공 스트리핑함으로써 개선된 색을 갖는 분자량 1200 내지 1400의 폴리(1,3-프로판디올)의 제조 과정을 기재하고 있다.

미국 특허 제5,659,089호는 2-메틸-1,3-프로판디올의 에테르화 반응에 의한 폴리(2-메틸-1,3-프로판디올)의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 특허에는 어떠한 디올 정제 방법도 개시되어 있지 않다. 임의의 시판되는 등급의 디올이 에테르화 공정에 사용될 수 있다.

미국 특허 제5,527,973호는 저색도 폴리에스테르용 출발 물질로서 사용될 수 있는 정제된 1,3-프로판디올의 제조 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 큰 장비를 사용하며 생성물로부터 제거하기 어려운 대량의 물로 희석시킬 필요가 있는 등 몇가지 단점을 갖고 있다.

본 발명의 방법은 변색된 중합체 제조 문제를 비교적 간단하고 경제적인 방법으로 해결한다. 본 발명의 방법은 생성된 생성물을 처리하기보다는 출발 반응물 1,3-프로판디올로부터 착색 전구체를 정제하고 제거하는 것을 포함한다. 이러한 방법으로부터 정제된 디올은 우수한 색 특성을 갖는 폴리에테르 글리콜, 폴리에스테르 및 열가소성 탄성중합체를 포함하는 다양한 중합체를 제조하는데 유용하다.

#### <발명의 요약>

본 발명은 a) 1,3-프로판디올과 산 촉매를 불순물이 반응하는데 필요한 온도를 초과하며 본격적인 에테르 형성에 필요한 온도 미만에서 접촉시키는 단계; 및

b) 정제된 1,3-프로판디올을 불순물, 반응된 불순물 및 산 촉매로부터 분리하는 단계

를 포함하는 1,3-프로판디올의 정제 방법을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

1,3-프로판디올의 탈수를 통한 저분자량 폴리에테르 글리콜의 제조에서, 폴리에테르 글리콜의 품질은 중요한 기준이다. 섬유의 제조와 같은 몇몇 용도에서, 착색은 주요한 관심 사항이다. 과거에, 양호한 착색 특성을 갖는 폴리트리메틸렌 글리콜을 제조하고자 하는 시도는 성공하지 못했다. 본 발명은 정제된 1,3-프로판디올의 제조 방법을 제공함으로써 이러한 디올로부터 제조된 생성물인 폴리에테르, 폴리에스테르 단독중합체 및 공중합체, 및 열가소성 탄성중합체가 우수한 착색 특성을 갖는다.

색을 갖지 않는, 즉, 발색단을 함유하지 않는 폴리에테르 글리콜은 2단계 공정에 의해 발색단 전구체로부터 정제된 1,3-프로판디올로부터 제조되었다. 색 형성제(본원 명세서에서 "착색 전구체"로서 언급됨)를 제거하는 디올의 첫번째 처리 단계는 1,3-프로판디올을 산 촉매와 승온에서 접촉시키는 것을 포함한다. 어떠한 메카니즘에 구애됨 없이, 출원인은 이러한 단계가 착색 전구체 및 다른 불순물을 화학적 성질 변화로 인해 1,3-프로판디올로부터 쉽게 분리될 수 있는 착색 및 비착색 유도체로 전환시킨다고 믿는다. 두번째 정제 단계는 목적하는 정제된 1,3-프로판디올을 형성된 착색 및 비착색 유도체, 전환시키는데 사용되는 산 촉매 및 잠재적으로 잔류 불순물로부터 분리하는 단계를 포함한다.

산 촉매는 처리 공정에 사용된다. 이러한 산 촉매는 발색단 전구체의 발색단으로의 전환을 촉진한다. 산의 유형(균일 또는 불균일), 성질(강산 또는 약산) 및 산 촉매의 양은 넓게 변화될 수 있다. 무기산 및 유기 술폰산을 포함하여 가용성 산 촉매가 사용될 수 있지만, 불균일 산 촉매가 보다 쉽게 제거되고 쉽게 재순환될 수 있기 때문에 통상 바람직하다. 가용성 촉매는 사용되는 경우 추출 또는 중화에 의해 제거될 수 있다. 고체 불균일 산 촉매는 여과에 의해 제거될 수 있다. 고정된 불균일 촉매가 또한 접촉 시간이 충분한 조건에서 연속 공정으로 사용될 수 있다. 적합한 불균일 촉매는 펜던트 술폰산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체의 한 예인 나피온(Nafion)(등록상표)(DuPont Company 제조) 촉매, 실리카 또는 알루미늄에 지지된 나피온(등록상표) 촉매, 나피온(등록상표) 수퍼에시드(Superacid) 촉매, 나피온(등록상표) 수지와 실리카의 다공성 나노 복합체, 산 제올라이트 또는 산 점토를 포함하여, 펜던트 술폰산기 또는 펜던트 카르복실산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체(PFIEP)이다.

본원 명세서에 사용되는 산 촉매의 양은 충분한 촉매가 존재하는 한 중요하지 않다. 소량의 촉매는 연장된 처리 횟수를 필요로 할 수 있다. 상업적 나피온(등록상표) NR50 촉매의 경우, 1,3-프로판디올의 중량에 대해 1 중량%의 촉매가 배치 처리 공정에서 편리하였다. 배치 처리 공정에 사용된 촉매의 양은 사용된 1,3-프로판디올의 양을 기준으로 일반적으로 약 0.1 내지 5 중량%의 범위내에 있을 것이다.

산 처리 단계의 온도는 발색단 전구체를 전환시키는 반응이 쉽게 일어나면서도 1,3-프로판디올의 탈수 반응이 본질적으로 방지되도록 선택된다. 본 발명의 방법은 1,3-프로판디올 및 산 촉매를 약 100 내지 160°C의 온도에서 0.1 내지 3시간 동안 질소 분위기하에 가열함으로써 수행된다. 170°C보다 큰 온도에서, 산은 1,3-프로판디올로부터 폴리에테르 글리콜을 형성시킬 수 있는 탈수 촉매의 기능을 할 수 있다. 바람직하게는, 반응 온도는 발색단 전구체 반응이 일어나면서도 본질적으로 1,3-프로판디올의 이량체 또는 삼량체가 형성되지 않도록 130 내지 150°C에서 유지된다.

산 처리는 편리하게는 대기압에서 또는 대기압을 초과하여 수행된다.

바람직한 작업 방식에서, 착색 전구체가 변형된 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 고체 촉매를 여과 또는 디캔테이션에 의해 제거한다. 그 후, 여과된 혼합물을 감압하에 증류하고, 1,3-프로판디올을 모은다. 착색 불순물 및 다른 불순물을 증류 플라스크에 둔다. 진공 증류 공정동안 산 촉매가 없음으로 인해 1,3-프로판디올 탈수 반응의 발생이 제한된다. 상기와 같이 1,3-프로판디올의 정제는 배치 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 처리는 교반 시스템에서 수행될 수 있거나, 산 촉매가 고체 형태 또는 고체 지지체에 고착 또는 부착된 경우 디올을 고체 산 촉매 층 위에 또는 고체 산 촉매 층을 통해 통과시킴으로써 수행될 수 있다.

본 발명의 방법은 시판되는 1,3-프로판디올에 수행되는 독립형(stand alone) 공정으로 수행될 수 있다. 또한, 1,3-프로판디올 제조 공정중 한 단계로서 1,3-프로판디올 제조 공정내에 통합될 수 있다. 1,3-프로판디올은 아크롤레인의 수화후 생성된 히드록시프로판알의 수소 첨가 반응, 또는 에틸렌 옥시드의 히드로포르밀화 반응후 생성된 히드록시프로판알의 환원을 포함하여 다양한 제조 공정에 의해 제조될 수 있다. 정제 공정은 상기 또는 다른 제조 공정내에 통합될 수 있다.

정제된 1,3-프로판디올은 당업계에 공지된 수단, 가장 바람직하게는 전환된 착색 전구체 및 착색 및 비착색된 유도체로부터 상기 디올을 진공 증류함으로써 분리된다.

후속 가공에서, 상기 정제된 디올은 가용성 또는 불용성 산 촉매의 존재하에 중합되어 저분자량의 무색 폴리에테르 폴리올을 얻을 수 있다. 또다른 최종 용도에서, 정제된 디올을 사용하여 당업계에 공지된 방법에 의해 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리(1,3-프로필렌 테레프탈레이트)를 제조할 수 있다.

측정되는 시료의 색 강도에 따라, 2개의 상이한 색 척도가 사용된다. 연한 색의 생성물인 경우, 백금-코발트(APHA) 표준 및 진한 색의 생성물인 경우, 가드너 표준(Gardner Standard)을 사용하였다.

## 실시에

### <실시에 1>

#### 나피온(등록상표) 산 촉매를 사용한 1,3-프로판디올의 정제 방법

증류 칼럼, 기계적 교반기 및 질소 입구가 장착된 5 l의 3목형 플라스크를 1,3-프로판디올(3714.2 g)(상업적 등급, 데구사(Degussa)) 및 나피온(등록상표) NR50 촉매(37.147 g)(DuPont)로 충전시켰다. 혼합물을 기계적으로 교반하고, 질소 분위기하에 130℃로 가열하였다. 이 온도에서, 액체는 황색으로 변했다. 그 후, 액체는 150℃로 가열되면서 갈색으로 변했다. 온도를 150℃에서 약 2시간 동안 일정하게 유지한 후, 실온으로 냉각시켰다. 증류물이 수집 플라스크에서 모아지지 않았으며, 이는 이러한 조건하에 탈수 반응이 본질적으로 일어나지 않는다는 것을 나타낸다. 고체 산 촉매를 착색 용액을 디캔팅하여 제거하였다. 그 후, 100℃에서 감압하에 증류시킴으로써 디올을 착색된 불순물로부터 분리하였다. 정제된 디올 및 초기 디올에 대해 헌터랩 칼리퀘스트(HunterLab ColorQuest)(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA)로 측정되는 APHA 착색 값은 각각 3 및 7이며, 이는 정제된 디올의 색 특성에 있어 개선을 나타낸다.

상기 정제된 1,3-프로판디올을 질소하에 3시간 동안 가열시켜 환류함으로써 APHA 착색값을 3에서 20으로 증가시켰다. 출발 1,3-프로판디올의 유사한 처리를 통해 APHA 착색값이 60(즉, 7에서 60 APHA 착색값으로 변화)인 착색 생성물을 수득하였다. 1,3-프로판디올의 2종의 시료를 폴리(1,3-프로판디올)로 전환시키는 하기 실시예 2 및 비교예 1은 색 형성 불순물을 제거함에 있어 본 발명의 방법의 효과를 추가로 나타낸다.

### <실시에 2>

250 ml 3목형 플라스크에 실시예 1에서 제조된 정제된 1,3-프로판디올 152.2 g(2.0 mol) 및 p-톨루엔술포산(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) 1.903 g(10 mmol)을 실온에서 가하였다. 혼합물을 교반하고, 질소 분위기하에 180 내지 200℃로 가열하였다. 증류물(33.1 ml), 주로 물을 탈수 반응이 진행하면서 수집하였다. 반응을 5.5시간 후 정지시키고 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 이러한 방법으로부터 무색 폴리(1,3-프로판디올)을 얻었다. 이러한 폴리올에 대한 APHA 착색값을 측정한 바 48이었다.

### <비교예 1>

#### 미정제된 1,3-프로판디올로부터의 폴리(1,3-프로판디올)의 합성

1,3-프로판디올(상업적 등급, 데구사) 152.2 g(2.0 mol)에 p-톨루엔술포산 1.903 g(10 mmol)을 가하였다. 혼합물을 교반하고, 질소 분위기하에 가열하였다. 반응 혼합물의 온도가 증가하면서 색 형성이 130℃의 온도에서 관찰되고, 그 후, 탈수 반응이 180 내지 200℃에서 일어났다. 약 32.5 ml의 증류물을 5.5시간 동안 계속된 탈수 반응동안 모았다. 폴리올의 착색 특성을 측정하고 APHA 착색값이 >300, 즉, APHA 착색 척도를 벗어났다. 색을 헬리지 데일라이트 컴퍼레이터 일루미네이터(Hellige Daylite Comparator Illuminator)(Hellige, Inc., Garden City, NY)를 사용하여 가드너 단위로 측정한 바 가드너 값이 4이었다.

### <실시에 3>

#### 보다 큰 규모의 디올 정제

실시에 1에 기재된 1,3-프로판디올 정제 공정의 규모를 크게 하였다. 30갤론 유리 내장된 클레이브를 중합체 등급 1,3-프로판디올(176 lb) 및 나피온(등록상표) NR50 촉매(1.76 lb)로 충전시켰다. 혼합물을 기계적으로 교반하고, 150℃로 질소 분위기하에 가열하였다. 온도를 150℃에서 약 2시간 동안 일정하게 유지한 후, 실온으로 냉각시켰다. 냉각후, 클레이브를

여과기를 통해 방출시켜 고체 산 촉매를 회수하였다. APHA 착색값이 300보다 큰 변색된 디올 용액을 증류 칼럼, 기계적 교반기 및 질소 입구가 장착된 22L-3목형 플라스크를 사용하여 120℃에서 감압하에 배치로 증류시켰다. 증류를 완료시킨 후, 정제된 디올(144 lb)의 APHA 착색값은 3이었다. 정제된 1,3-프로판디올을 질소하에 3시간 동안 가열시켜 환류하여 APHA 착색값을 3에서 12로 증가시켰다. 실시예 2에 기재된 바와 같이, 폴리(1,3-프로판디올)을 정제된 디올로 제조하였고, 이 중합체의 APHA 착색값은 30이었다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

- a) 1,3-프로판디올과 산 촉매를 약 100℃ 초과 온도에서 접촉시키는 단계; 및
- b) 정제된 1,3-프로판디올을 불순물, 반응된 불순물 및 산 촉매로부터 분리하는 단계를 포함하는, 1,3-프로판디올의 정제 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 정제된 1,3-프로판디올을 1) 산 촉매를 분리하고 2) 불순물 및 반응된 불순물로부터 1,3-프로판디올을 증류시킴으로써 분리하는 방법.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 단계 a)에서 온도가 160℃ 미만인 방법.

### 청구항 4.

제3항에 있어서, 단계 a)에서 온도가 130 내지 150℃인 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 산 촉매가 1,3-프로판디올 중에 불용성인 방법.

#### 청구항 6.

제5항에 있어서, 산 촉매가 고체인 방법.

#### 청구항 7.

제6항에 있어서, 고체 산 촉매가 펜던트 술폰산기 또는 펜던트 카르복실산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체 (PFIEP), 산 제올라이트 및 산 점토로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 8.

제7항에 있어서, 고체 산 촉매가 펜던트 술폰산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체, 펜던트 술폰산기를 함유하며 실리카 또는 알루미나에 지지된 퍼플루오르화 이온 교환 중합체, 및 펜던트 술폰산기를 함유하는 퍼플루오르화 이온 교환 중합체와 실리카의 다공성 나노 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.