(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0078678
(43) 공개일자 2017년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/06 (2006.01) *C07C 57/13* (2006.01)
C07C 69/593 (2006.01) *C08G 63/08* (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 222/06 (2013.01)
C07C 57/13 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7012263
(22) 출원일자(국제) 2015년10월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년05월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/057188
(87) 국제공개번호 WO 2016/069411
국제공개일자 2016년05월06일
(30) 우선권주장
62/069,613 2014년10월28일 미국(US)

(71) 출원인
미리안트 코포레이션
미국, 매사추세츠 01801 우번, 42 커밍스 파크
(72) 발명자
밀란, 제이, 엘.
미국 메사추세츠 01801, 54 밀 스트리트 아파트# 3 우번
망, 마이클
미국 조지아 39819, 1804 우드리지 드라이브 바인 브릿지
오즈메랄, 세난
미국 노스 캐롤라이나 28226, 1975 카멜 로드 샤로테
(74) 대리인
허용록

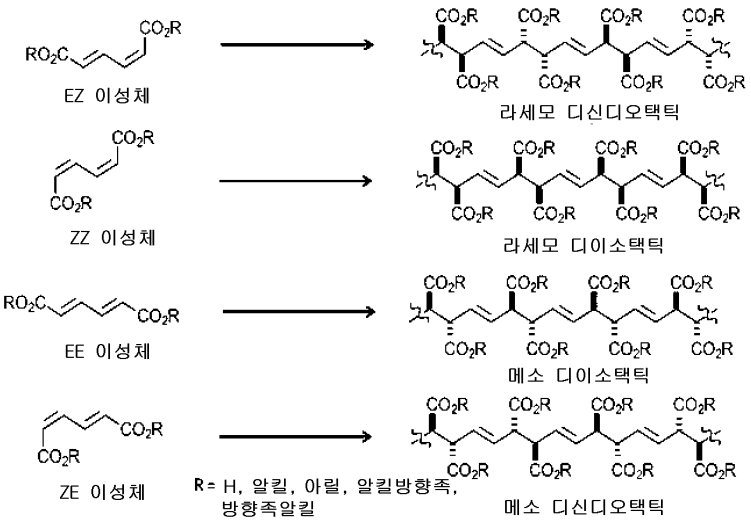
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 발명의 명칭 **뮤콘산 이성질체 및 그의 유도체로부터의 중합체**

(57) 요 약

본 발명은 뮤콘산 및 그의 유도체의 중합에 관한 것이다. 본 발명에 유용한 뮤콘산은 시스, 시스-뮤콘산(ccMA), 시스, 트랜스-뮤콘산(ctMA) 및 트랜스, 트랜스-뮤콘산(ttMA)을 포함하는 그의 이성질체 형태 중 임의 것일 수 있다. 본 발명에 사용된 뮤콘산은 재생가능한 탄소 자원으로부터 생물학적 발효를 통해 또는 재생 불가능한 석유화학 자원으로부터 생물학적 발효 또는 화학적 변환을 통해 유도될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 69/593 (2013.01)
C08G 63/08 (2013.01)
C08G 63/52 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(i)의 반복 단위를 포함하는 중합체로서:

$-[RO_2C-C-C=C-C-CO_2R]-$ (i)

상기 식에서, R은 각각 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식(i)의 반복 단위가 전기 화학 반응을 통해 하기 화학식(ii)의 단량체 단위로부터 유도되고,

$RO_2C-C=C-C=C-CO_2R$ (ii)

상기 화학식 (ii)의 상기 단량체 단위의 R은 각각 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반복 단위가 헥스-3-엔디오익 산인, 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반복 단위가 헥스-3-엔디오익 에스테르인, 중합체.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C=C-C=C-CO_2R$의 단량체 단위가 EZ 이성질체, EE 이성질체, ZZ 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C=C-C=C-CO_2R$의 단량체 단위가 바이오매스-유도 공급원료로부터 얻어지는, 중합체.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C=C-C=C-CO_2R$의 단량체 단위가 석유 화학-유도 공급원료로부터 얻어지는, 중합체.

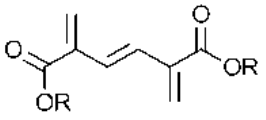
청구항 8

제1항에 있어서,

부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 또는 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 더 포함하는, 중합체.

청구항 9

하기 화학식(i)의 반복 단위를 포함하는 중합체로서:



(i)

각각의 R은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 중합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식(i)의 상기 반복 단위는, 알데히드 또는 케톤 및 상기 화학식 $RO_2C-C-C=C-C-CO_2R$의 단량체 단위 내의 R이 각각 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인 것과 반응하는 축합 반응틀 통해, 상기 화학식 $RO_2C-C-C=C-C-CO_2R$의 상기 단량체 단위로부터 유도된 것인, 중합체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 반복 단위가 2,5-디메틸렌-3-엔디오익 산인, 중합체.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 반복 단위가 2,5-디메틸렌-3-엔디오익 에스테르인, 중합체.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C-C=C-C-CO_2R$의 상기 단량체 단위가 EZ 이성질체, EE 이성질체, ZZ 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C-C=C-C-CO_2R$의 상기 단량체 단위가 바이오매스-유도 공급원료로부터 얻어지는, 중합체.

청구항 15

제3항에 있어서,

상기 화학식 $RO_2C-C-C=C-C-CO_2R$의 단량체 단위가 석유 화학-유도 공급원료로부터 얻어지는, 중합체.

청구항 16

제9항에 있어서,

부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 또는 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 더 포함하는, 중합체.

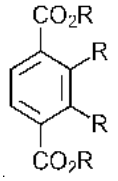
청구항 17

하기 화학식(i)의 분자는 하기 화학식(ii)의 분자의 산화로부터 유도되고,

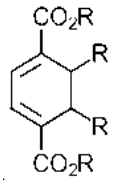
하기 화학식(ii)의 상기 분자는 하기 화학식(iii)의 분자의 사이클화로부터 유도되고,

하기 화학식(iii)의 상기 분자는 포름 알데히드와 하기 화학식(iv)의 분자와의 축합으로부터 유도되고,

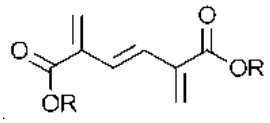
여기서 각각의 R은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 화학식(i)의 분자.



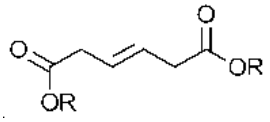
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 화학식(i)의 상기 분자가 테레프탈산인, 화학식(i)의 분자.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 테레프탈산은 바이오매스-유도 공급원료로부터 얻어지는, 테레프탈산.

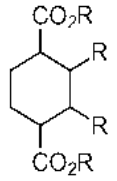
청구항 20

제18항에 있어서,

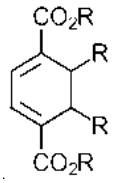
상기 테레프탈산은 석유 화학 유도의 공급원료로부터 얻어지는, 테레프탈산.

청구항 21

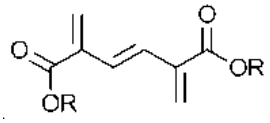
하기 화학식(i)의 분자는 하기 화학식(ii)의 분자의 수소화반응으로부터 유도되고, 하기 화학식(ii)의 상기 분자는 하기 화학식(iii)의 분자의 고리화로부터 유도되고, 상기 화학식(iii)의 상기 분자는 포름알데히드와 하기 화학식(iv)의 분자의 축합으로부터 유도되며, 여기서 각각의 R은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 화학식(i)의 분자.



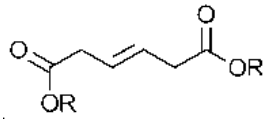
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 분자가 시클로헥산 디카르복실산 에스테르인, 화학식(A)의 분자.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 분자가 시클로헥산 디카르복실산인, 화학식(A)의 분자.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 시클로헥산 디카르복실산은 바이오매스-유도 공급원료로부터 얻어지는, 시클로헥산 디카르복실산.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 시클로헥산 디카복실산이 석유 화학-유도 공급원료로부터 얻어지는, 시클로헥산 디카르복실산.

청구항 26

시클로헥산 디메탄올의 제조 방법으로서,

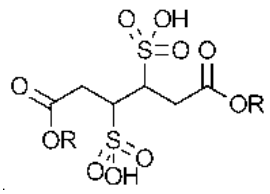
상기 방법은 제22항의 시클로헥산 디카르복실산을 수소화하여 시클로헥산 디메탄올을 생성시키는 단계를 포함하는, 시클로헥산 디메탄올의 제조 방법.

청구항 27

시클로헥산 디메탄올의 제조 방법으로서, 상기 방법은 제18항의 테레프탈산을 수소화하여 시클로헥산 디메탄올을 생성시키는 단계를 포함하는, 시클로헥산 디메탄올의 제조 방법.

청구항 28

하기 화학식(i)의 반복 단위를 포함하는 중합체로서:



(i)

상기 식에서, R은 각각 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬인, 중합체.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 반복 단위가 EZ 이성질체, EE 이성질체, ZZ 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 30

제28항에 있어서,

상기 반복 단위가 3,4-디설포헥산디오익산 또는 3,4-디설포헥산디오익산의 유도체인, 중합체.

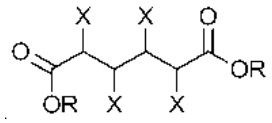
청구항 31

제22항에 있어서,

3,4-디설포헥산디오익산의 유도체가 3,4-디설포헥산디오익산의 지방족 에스테르, 3,4-디설포헥산디오익산의 방향족 에스테르, 3,4-디설포헥산디오익산의 알킬 방향족 에스테르 및 3,4-디설포헥산디오익산의 방향족 알킬 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 32

하기 화학식(i)의 반복 단위를 포함하는 중합체로서,



(i)

상기 식에서, R은 각각 수소, 알킬, 아릴, 알킬 방향족 또는 방향족 알킬이고, X는 염소, 브롬, 불소 및 요오드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 할로겐인, 중합체.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 화학식(i)의 상기 반복 단위가 EZ 이성질체, EE 이성질체, ZZ 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 34

제25항에 있어서,

반복 단위가 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산 또는 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 유도체인, 중합체.

청구항 35

제34항에 있어서,

2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 상기 유도체가 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 지방족 에스테르, 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 방향족 에스테르, 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 알킬 방향족 에스테르 및 2,3,4,5-테트라할로헥산디오익 산의 방향족 알킬 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 36

뮤콘산 중합체를 합성하기 위한 방법으로서,

(a) 뮤코노 비스-락톤을 제조하기 위한 시스-시스 뮤콘산의 락톤화; 및

(b) 상기 무코노 비스-락톤을 중합 촉매와 접촉시켜 중합 반응을 개시하는 단계;

를 포함하는, 뮤콘산 중합체 합성 방법.

청구항 37

제36항에 있어서,

상기 중합 반응 촉매가 음이온성 개시제 또는 양이온성 개시제인, 뮤콘산 중합체 합성 방법.

청구항 38

제36항에 있어서,

상기 중합 반응이 개환 중합인, 뮤콘산 중합체 합성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특수 및 필수품인 뮤콘산 중합체를 제조하는 분야에 있다. 보다 구체적으로, 본 발명은 뮤콘산 이성질체 및 그의 유도체를 단독 중합체, 축합 중합체, 개환 중합체 및 공중합체로 변환시키는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 재생가능한 생물 자원을 공급원료로서 사용하여 특수 화학물을 제조하는데 대한 관심이 높아지고 있다. 예를 들어, 글루코오스, 글리세롤 및 수크로스와 같은 생물학적 공급원료를 사용하여 호박산, 뮤콘산, 젖산, 3-하이드록시프로피온산, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 부탄올을 제조하기 위해 생촉매가 개발되었다. 생물학적 물질로부터 유도된 이러한 특수 화학물은 수 많은 화학 및 중합체 산업에서 고유한 특성을 갖는 물질을 개발하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 물질은 석유 화학 공급원료로부터 유도된 물질에 가까운 특성을 가질 수도 있으며, 따라서 이러한 바이오매스 유도 물질은 화석 연료에 대한 우리의 의존성을 피하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명은 재생가능한 생물학적 물질을 공급원료로서 사용하는 뮤콘산의 제조 및 중합체의 제조에서 그의 응용에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 재생가능한 생물학적 물질로부터 유도된 뮤콘산과 석유 화학 공급원료로부터 유도된 뮤콘산 간에는 C14/C12 비 이외에 화학적 차이가 없기 때문에, 본 발명에 따른 중합체의 제조 방법은 재생가능한 생물학적 물질로부터 유도된 뮤콘산 또는 석유 화학 공급원료로부터 유도된 뮤콘산을 사용하여 실시될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 발효 방법을 사용하여 재생가능한 생물학적 공급원료로부터 얻어진 뮤콘산 및 그의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0004] 뮤콘산의 제조를 위한 다수의 생촉매와 뮤콘산의 발효 제조를 위한 다수의 방법이 개발되어 왔으며 상업적 규모로 바이오매스-유도된 뮤콘산을 제조하기 위한 노력이 진행되고 있다. 생촉매는 박테리아 또는 효모 균주를 포함하는 곰팡이 종으로부터 유도될 수 있다. 이들 생촉매 및 뮤콘산의 발효 제조 방법 중 어느 하나를 행하여 본 발명에 기재된 화학 방법을 위한 원료로서 유용한 뮤콘산을 얻을 수 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 뮤콘산 이성질체 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체의 중합을 하나 이상의 화학 반응 경로를 통하여 또한 일부 경우에는, 다른 적당한 단량체와의 조합으로 행하는 중합 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 간단한 화학 반응을 통하여 뮤콘산을 3,4-디설포헥산디오인산 및 2,3,4,5 테트라할로헥산디오인산과 같은 하나 또는 다른 단량체로 유도체화하기 위한 방법을 제공한다. 뮤콘산의 알킬, 아릴, 알킬 방향족 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 제조된 뮤콘산 유도체는 그 자체 단독 또는 다른 적합한 단량체와의 조합에 의해 중합될 수 있다. 본 발명에 적합한 뮤콘산은 바람직하게는 발효를 통해 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 얻거나 또는 화학 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 얻는다.

[0006] 이 실시 형태의 한 양태에서, 단량체인 뮤콘산 또는 그의 유도체는 EZ 이성질체, ZZ 이성질체, EE 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이 실시 형태의 다른 양태에서, 본 발명은 부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 더 포함하는 뮤콘산 또는 그의 유도체로부터 유도된 단독 중합체를 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 뮤콘산 단량체 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 가교 결합제로서 포함하는 그의 유도체들 중 하나를 더 포함하는 부타디엔, 이소프렌, 메타아크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로부터 유도된 단독 중합체를 제공한다. 본 발명에 따른 가교 결합제로서 사용되는 뮤콘산 단량체 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 EZ 이성질체, ZZ 이성질체, EE 이성질체 및 ZE 이성질체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0007] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 뮤콘산의 ZZ 이성질체를 포함하는 개환 중합 반응이 제공된다. 이 개환 중합 반응의 제1 단계에서, 뮤콘산의 ZZ 이성질체를 락톤화 반응시켜 뮤코노 비스-락톤을 산출하고, 이를 개환 중합 반응시켜 뮤콘산 중합체를 산출한다.

[0008] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 축합 중합체의 제조를 위한 중합 방법이 제공된다. 이 실시 형태의 한 양태에서, 뮤콘산 또는 그의 유도체는 뮤코닉 폴리에스테르의 제조를 선도하는 디올과의 축합 반응을 행한다. 상기 축합 반응에 유용한 뮤콘산 유도체는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함한다. 상기 축합 반응 방법에서 유용한 디올은 포화 또는 불포화 지방족 디올, 방향족 디올, 알킬 방향족 디올 및 방향족 알킬 디올로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 한 양태에서, 본 발명의 이 실시 형태는 부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 추가로 더 포함하는 디올과 뮤콘산 또는 그의 유도체의 축합으로부터 유도된 중합체를 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 뮤콘산 또는 그의 유도체는 뮤코닉 폴리아미드의 제조를 선도하는 디아민과의 축합 반응을 행한다. 이 축합 반응에 유용한 뮤콘산 유도체는 뮤콘산의 지방족, 방향족, 알킬 방향족 및 방향족 알킬 에스테르를 포함한다. 이 축합 반응에 유용한 디아민은 포화 또는 불포화 지방족 디아민, 방향족 디아민, 알킬 방향족 디아민 및 방향족 알킬 디아민을 포함한다. 하나의 양태에서, 본 발명의 이 실시 형태는 부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 추가로 더 포함하는 디아민과 뮤콘산 또는 그의 유도체의 축합으로부터 유도된 중합체를 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 가교 결합된 중합체의 합성을 위한 중합체 방법이 제공된다. 본 발명의 한 양태에서, 뮤콘산 단독 중합체 및 뮤콘산 축합 중합체 내의 불포화 이중 결합을 사용하여 이들 중합체를 아크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 에틸렌, 메타크릴산, 프로필렌, 부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 다른 단량체와 가교 결합한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 뮤콘산 단량체 및 그의 유도체는 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리메타크릴산, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 같은 전통적인 단독 중합체의 특성을 변경 또는 개질시키는 가교 결합제로서 사용된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 헥스-3-엔디오익산(hex-3-enedioic acid)의 제조를 위한 화학적 방법이 제공된다. 이 화학적 변환 방법의 제1 단계에서, 뮤콘산 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 전해질, 양극, 음극 및 전기를 사용하여 전기 분해 반응을 행한다. 헥스-3-엔디오익산은 축합 중합, 가교 결합 중합 또는 공중합과 같은 중합체 응용에 사용된다. 이 실시 형태의 한 양태에서, 뮤콘산의 전해 반응으로 제조된 헥스-3-엔디오익산은 2,5 디메틸렌-3-엔디오산의 제조를 선도하는 조건 하에서 알데히드 또는 케톤과 더 반응한다. 2, 5 디메틸렌-3-엔디오산 또는 그의 유도체는 중합체 용도 및 접착제 관련 분야에 사용된다. 이 실시 형태의 다른 양태에서, 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산은 고리화 및 수소화되어 시클로헥산 디카르복실산(CHDA) 유도체를 제조하거나 또는 산화되어 테레프탈산 유도체를 산출한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 3,4-디설포헥산디오인산의 제조를 위한 화학적 방법이 제공된다. 이 화학적 변환 방법에서, 뮤콘산 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 3,4-디설포헥산엔디오산의 제조를 선도하는 술폰산 나트륨, 티오 황산나트륨 및 이산화황과 같은 술폰화 시약을 사용하여 술폰화 반응을 행한다. 지방족 에스테르, 방향족 에스테르,

알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 3,4-디설포헥산디오인산 또는 그의 유도체는 계면활성제 관련 응용에 사용된다. 3,4-디설포헥산 디오인산은 또한 디올 및 디아민과 중합하여 3,4-디설포헥산디오인 폴리에스테르 또는 3,4-디설포헥산디오인 폴리아미드를 제조한다. 3,4-디설 포헥산디오인산으로부터 유도된 폴리에스테르 및 폴리아미드는 응집제 또는 응고제와 같은 표면 개질 생성물로서 유용하다. 3,4-디설포헥산디오인산으로부터 유도된 폴리에스테르 및 폴리아미드는 반응 혼합물의 산성 및 염기성을 변형시키기 위해 이온 교환 수지 또는 양성자 교환 수지에도 사용된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 2,3,4,5-테트라브로모헥산디오인산의 제조를 위한 화학적 방법이 제공된다. 이 화학적 변환 방법에서, 뮤콘산 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 뮤콘산 유도체를 2 3,4,5-테트라브로모헥산디오인산의 제조를 선도하는 유기 용매 또는 수성 용매 시스템 하에서 브롬을 사용하여 브롬화 반응시킨다. 염소, 요오드 및 불소와 같은 다른 할로겐은 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산 또는 그의 유도체는 디올 및 디아민과 중합하여 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인 폴리에스테르 또는 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인 폴리아미드를 제조한다 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산으로부터 유도된 폴리에스테르 및 폴리아미드는 방화 용품, 전자 장비, 섬유, 의복 및 전기 제품 덮개의 제조를 위한 중합성 제조물 및 재료의 제조에 유용하다. 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산으로부터 유도된 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 극단적인 발수성을 위해서도 사용된다. 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산 계 폴리에스테르 및 폴리아미드로 코팅 또는 개질된 재료 표면은 모세관력을 통한 수분 침투를 방지할 수 있으며 수중 전기 관련 응용 분야에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0014] 하기의 도면은 본 발명의 특정 양태를 설명하기 위해 포함되며, 배타적인 실시 형태로 간주 되어서는 안된다. 개시된 주제는 당해 기술 분야의 당업자에게 자명하며 본 개시의 이점을 갖는 바와 같이, 형태 및 기능에 있어 상당한 수정, 변경, 조합 및 등가물일 수 있다.

도 1은 뮤코닉 단량체의 단독 중합을 나타낸다. 단독 중합 방법에 적합한 뮤코닉 단량체는 뮤콘산 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체를 포함한다. 단독 중합 방법에는 뮤코닉 단량체의 단일 이성질체 형태 또는 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체를 포함하는 뮤코닉 단량체의 이성질체 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 뮤코닉 단량체는 생물학적 발효를 통해 재생가능한 바이오매스 물질로부터 또는 화학적 또는 생물학적 변환을 통해 석유 화학 공급원료로부터 유도된다. 뮤코닉 단량체는 단독 중합 반응에 의해 편좌우이성질체적으로 순수한 디이소택틱 또는 디신디오택틱 기재의 단독 중합체 또는 편좌우이성질체 제조물의 혼합물을 산출한다.

도 2는 뮤콘산 및 그의 유도체에 기초한 뮤코닉 단독 중합체 및 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체에 기초한 종래의 중합체를 포함하는 공중합체의 제조를 나타낸다. 개별 중합체는 개별적으로 제조되고 물리적으로 함께 혼합되어 공중합체를 제조한다. 종래의 중합체의 제조에 유용한 단량체뿐만 아니라 뮤코닉 단량체는 발효를 통한 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 또는 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 재생촉매가 없는 석유 화학 공급원료로부터 유도된다.

도 3은 종래의 중합체 제조에서 가교 결합제로서 뮤코닉 단량체의 사용을 나타낸다. 뮤콘산 단량체 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 종래의 중합체 제조의 가교 결합제로서 유용하다. 종래의 중합체 제조에서 가교 결합제로서 뮤코닉 단량체의 단일 이성질체 형태 또는 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체를 포함하는 뮤코닉 단량체의 이성질체의 혼합물이 사용될 수 있다. 하나 이상의 유형의 뮤코닉 단량체는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 및 폴리메타크릴산의 제조를 위한 중합 방법에 직접 도입된다. 뮤코닉 단량체 이외에, 부타디엔, 이소프렌, 메타크릴산, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산 및 아크릴로니트릴로 구성된 그룹으로부터 선택된 다른 단량체도 중합체 제조시 가교 결합제로서 사용될 수 있다. 이 중합 반응에 사용되는 뮤콘산과 그의 유도체 및 기타 단량체는 발효를 통해 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 또는 화학 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 유도된다.

도 4는 뮤코노 비스-락톤의 개환 중합을 나타낸다. 뮤코노 비스-락톤의 개환 중합은 브론스테드 염기와 같은 음이온 개시제 또는 루이스산과 같은 양이온 개시제를 사용하여 뮤콘산의 ZZ 이성질체로 개시된다. 이 개환 중합 반응에 사용된 뮤콘산의 ZZ 이성질체는 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 발효를 통해 또는 재생 불가능한

석유 화학 공급원료로부터 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 유도된다

도 5는 뮤코닉 폴리에스테르를 제조하기 위한 축합 중합 반응을 나타낸다. 이러한 축합 중합 방법에서, 뮤콘산 또는 그의 유도체는 뮤코닉 폴리에스테르의 제조를 선도하는 디올과의 에스테르화 반응을 행한다. 에스테르화 반응은 자체 촉매 반응이거나 또는 외부 촉매에 의해 지원될 수 있다. 중합체 사슬 길이는 반응 조건 및 반응에 사용된 촉매에 따라 달라질 수도 있다. 이 중합 반응에 사용되는 뮤콘산 및 그의 유도체뿐 아니라 디올은 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 발효를 통해 또는 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 유도된다. 이 중합 방법에서 사용되는 뮤콘산 유도체는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르일 수 있다. 이 축합 중합 반응에 유용한 뮤코닉 이성질체는 이성질체적으로 순수한 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체, ZZ 이성질체 또는 이들 이성질체의 일부 또는 전부의 혼합물일 수 있다. 본 실시예에서 사용된 디올은 포화 또는 불포화 지방족 디올, 방향족 디올 또는 헤테로방향족 디올일 수 있고 또한 두 말단 탄소 원자 사이의 탄소 원자의 수는 0 내지 10 범위이다.

도 6은 하나 이상의 뮤코닉 폴리에스테르 및 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 단량체에 기초한 종래의 중합체를 포함하는 공중합체의 제조를 나타낸다. 개별 중합체는 개별적으로 제조되고 물리적으로 함께 혼합되어 공중합체를 제조한다. 이 중합 방법의 제1 단계에서, 뮤코닉 이성질체는 축합 폴리에스테르 제조물의 제조를 선도하는 디올과의 에스테르화 반응을 행한다. 제2 단계에서, 제1 단계로부터의 폴리에스테르는 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 부타디엔, 이소프렌과 같은 단량체로부터 유도된 하나 이상의 종래의 중합체와 물리적으로 혼합되어 공중합체 제조물을 제조한다. 이 방법에서 사용되는 뮤코닉 이성질체는 뮤콘산 및 그 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체일 수 있다. 이러한 축합 중합 반응에 유용한 뮤코닉 이성질체는 이성질체적으로 순수한 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체 또는 이 이성질체들의 일부 또는 전부의 혼합물일 수 있다. 이 공중합 반응에 사용되는 디올은 포화 또는 불포화 지방족 디올, 방향족 디올 또는 헤테로 방향족 디올일 수 있고 또한 2개의 말단 탄소 원자 사이의 탄소 원자의 수는 0 내지 10 범위이다. 뮤코닉 폴리에스테르의 제조에 사용되는 뮤코닉 및 디올 단량체와 종래의 중합체의 제조에 유용한 단량체는 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 발효를 통해 또는 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 유도된다.

도 7은 뮤코닉 폴리아미드를 제조하기 위한 축합 중합 반응을 나타낸다. 이러한 축합 중합 방법에서, 뮤콘산 및 그의 유도체는 뮤코닉 폴리아미드의 제조를 선도하는 디아민과의 아미노화 반응을 행한다. 아민화 반응은 자체 촉매 반응이거나 또는 외부 촉매에 의해 지원될 수 있다. 중합체 사슬 길이는 반응 조건 및 반응에 사용된 촉매에 따라 달라질 수도 있다. 이 공중합 반응에 사용되는 디아민 뿐만 아니라 뮤콘산 및 그의 유도체는 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 발효를 통해 또는 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 유도된다. 이 방법에서 사용되는 뮤코닉 이성질체는 뮤콘산 및 그 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체일 수 있다. 이러한 축합 중합 반응에 유용한 뮤콘산 이성질체는 이성질체적으로 순수한 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체 또는 이들 일부 또는 전부의 이성질체의 혼합물일 수 있다. 본 실시예에서 사용되는 디아민은 포화 또는 불포화 지방족 디아민, 방향족 디아민 또는 헤테로 방향족 디아민일 수 있고 또한 2개의 말단 탄소 원자 사이의 탄소 원자의 수는 0 내지 10 범위이다.

도 8은 하나 이상의 뮤코닉 폴리아미드 및 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 아크릴로니트릴, 에틸렌 및 프로필렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체에 기초한 종래의 중합체를 포함하는 공중합체의 제조를 나타낸다. 개별 중합체는 개별적으로 제조되고 물리적으로 함께 혼합되어 공중합체를 제조한다. 이 중합 방법의 제1 단계에서, 뮤코닉 이성질체는 축합 폴리에스테르 제조물을 제조하도록 선도하는 디아민과 아미노화 반응을 행한다. 제2 단계에서, 제1 단계로부터의 폴리에스테르는 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 부타디엔, 이소프렌과 같은 단량체로부터 유도된 하나 이상의 종래의 중합체와 물리적으로 혼합되어 공중합체 제조물을 제조한다. 이 방법에서 사용되는 뮤코닉 이성질체는 뮤콘산 및 그 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체일 수 있다. 이러한 축합 중합 반응에 유용한 뮤코닉 이성질체는 이성질체적으로 순수한 EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체 또는 이들의 일부 또는 전부의 혼합물일 수 있다. 이 공중합 반응에 사용되는 디아민은 포화 또는 불포화 지방족 디아민, 방향족 디아민 또는 헤테로 방향족 디아민일 수 있고 또한 2개의 말단 탄소 원자 사이의 탄소 원자의 수는 0 내지 10 범위이다. 뮤코닉 폴리에스테르의 제조에 사용되는 뮤코닉 및 디아민 단량체와 종래의 중합체의 제조에 유용한 단량체는 재생가능한 바이오매스 자원으로부터

발효를 통해 또는 재생 가능하지 않은 석유 화학 공급원료로부터 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 유도된다.

도 9는 뮤콘산과 그의 유도체로부터 2, 5 디메틸렌-3-엔디오산 및 그의 유도체의 제조를 나타낸다. 이 반응 경로의 제1 단계에서, 뮤콘산과 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 헥스-3-엔디오익산을 제조하도록 선도하는 전기 화학 반응을 행한다. 이 방법에서 사용되는 전기 화학 반응은 2 이상의 화학물질을 혼합하여 촉진되는 단순한 전기 분해 또는 전기 화학 반응일 수 있다. 이 반응 경로의 제2 단계에서, 반응의 제1 단계로부터 제조된 헥스-3-엔디오익산은 알데히드 또는 케톤과의 축합 반응을 행한다. 이러한 축합 반응은 산, 염기, 루이스산 또는 브렌스테드 염기를 포함할 수 있다. 2,5 디메틸렌-3-엔디오산의 제조를 위한 출발 물질로서 유용한 뮤콘산 및 그의 유도체는 발효를 통해 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 또는 화학 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통해 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 유도된다. 헥스-3-엔디오익산은 축합 중합, 공중합 및 단독 중합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 중합 응용에 사용될 수 있다. 2,5 디메틸렌-3-엔디오산은 접착제로 제한되지는 않지만 다양한 응용에 유용하다. 또한, 2,5 디메틸렌-3-엔디오산도 축합 중합, 공중합 및 단독 중합 반응에 사용될 수 있다.

도 10은 2,5 디메틸렌-3-엔디오산 및 그의 유도체로부터 테레프탈산 및 그의 유도체를 제조하는 방법을 나타낸다. 도 9에 기술된 바와 같이, 뮤콘산 및 그 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체로부터 얻은 2,5 디메틸렌-3-엔디오산 및 그의 유도체는 고리화 반응시켜 중간 제조물로서 디히드로 테레프탈산을 얻는다. 상기 반응 경로의 제2 단계에서, 디히드로 테레프탈산은 시클로 헥산 디카복실산으로 수소화된다. 다른 반응 경로에서, 디히드로 테레프탈산은 산화되어 테레프탈산을 형성한다. 이 반응 방법에서 사용되는 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산 유도체는 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르일 수 있다.

도 11은 뮤콘산 및 그의 유도체로부터 3,4-디설포헥산디오인산 및 그의 유도체를 제조하는 방법을 나타낸다. 뮤콘산 및 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 알칼리 반응 조건 하에서 아황산 나트륨 및 메타중아황산 나트륨 혼합물과의 술폰화 반응을 행한다. 제조된 혼합물을 산성화시키고 정제하여 순수한 3,4-디설포헥산디오인산 결정을 제조한다. 또 다른 반응 경로에서, 뮤콘산은 알칼리 반응 조건에서 이산화황으로 처리되어 3,4-디설포헥산디오인산을 제조한다. 3,4-디설포헥산디오인산의 중합 반응은 디올 및 디아민을 용매없는 조건에서 금속 촉매의 존재 하에 수행하여 탈수 방법을 용이하게 한다. 진공 하에서 물을 완전히 제거한 후, 중합체를 알루미늄호일에 부어 원하는 모양으로 성형한다.

도 12는 뮤콘산 및 그의 유도체로부터 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산 및 그의 유도체를 제조하는 방법을 나타낸다. 뮤콘산 및 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 중성 반응 조건 하에서 할로겐(브롬, 염소, 불소 및 요오드) 및 물 혼합물과의 할로겐화 반응을 행한다. 제조물을 침전시키고 결정질 고형물로서 단리시켰다. 다른 반응 경로에서 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산은 또한 N-할로숙신아미드, 하이포할로우스산 및 하이포할라이드 나트륨과 같은 할로겐화 시약을 사용하여 제조된다. 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산의 중합 반응은 금속 촉매의 존재하의 무용매 조건 하에서 디올 및 디아민으로 수행되어 탈수 방법을 촉진시킨다. 진공 하에서 물을 완전히 제거한 후, 중합체를 알루미늄호일에 부어 원하는 모양으로 성형한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 단독 중합체, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하는 축합 중합체, 가교 결합된 중합체, 공중합체 및 개환 중합 반응으로부터 제조하는 중합체와 같은 하나 또는 다른 유형의 중합체의 제조에서 뮤콘산 및 그의 유도체를 사용하기 위한 신규한 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 유용한 뮤콘산은 미생물 발효를 통해 재생가능한 생물 자원으로부터 또는 화학적 또는 생물학적 변환을 통해 석유 화학 공급원료로부터 유도된다. 예를 들어, 벤조인산, 카테콜, PCA, 스키미산 또는 다른 석유 화학 또는 생화학 공급원료는 뮤콘산 이성질체의 제조를 선도하는 생물학적 방법에서 기질로서 사용될 수 있다. 재생가능한 생물 자원으로부터 얻은 뮤콘산을 사용하는 것이 바람직하다. 뮤콘산의 알킬, 아릴, 알킬 방향족 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 다양한 뮤콘산 유도체는 하나 또는 다른 화학 반응을 통해 뮤콘산으로부터 얻는다. 또한, 뮤콘산을 술폰화 반응시켜 3,4-디설포헥산디오인산을 얻을 수 있다. 유사하게, 뮤콘산은 할로겐화 반응을 거쳐 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산을 제조할 수 있다. 뮤콘산, 뮤콘산의 알킬, 아릴, 알킬 방향족 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 에스테르 유도체, 3,4-디설포헥산디오인산, 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산, 헥스-3-엔디오익산 및 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산은 본 발명에 따른 하나 또는 다른 중합체의 제조시에

유용한 단량체로서 호칭된다. 재생가능한 생물학적 물질로부터 유도된 다양한 뮤코닉 중합체의 특성은 재생 가능하지 않은 석유 화학 공급원료로부터 유도된 중합체의 특성과 동일하거나 매우 유사할 것으로 기대된다.

[0017] 본 발명에서 정의된 바와 같이, 재생가능한 생물학적 물질은 석유 화학 공급원료로부터 유도된 물질과는 대조되는 바와 같이 식물 물질로부터 유도된 임의의 공급원료를 포함한다. "재생가능한 생물학적 물질"이라는 용어는 "바이오매스"라는 용어와도 교체가능한 의미로 사용된다. 본 발명에서 사용되는 바와 같은 용어 "바이오매스"는 뮤콘산의 발효 제조에 사용될 수 있는 재생가능한 식물 자원으로부터 유도된 탄수화물, 당, 글리세롤 및 리그노셀룰로오스 물질을 칭한다. 재생가능한 생물학적 물질로부터 얻은 뮤콘산 및 그의 유도체는 "바이오매스 유도물"이라고 칭한다. 한편, 석유 화학 공급원료로 얻는 뮤콘산과 그의 유도체는 "석유 화학 유도물"이라고 칭한다.

[0018] 본 발명에 따라 제조된 바이오-기재 뮤콘산은 미국 시험 및 재료 학회(American Society of Testing and Materials)에 의해 제공된 방법 ASTM-D6866에 따라 그들의 탄소 14 함량에 기초하여 석유 원료를 포함하는 전통적인 방법에 따라 제조된 뮤콘산으로부터 구별될 수 있다. 우주 방사선은 질소의 중성자 폭격에 의해 성층권에서 ^{14}C("방사성 탄소")를 제조한다. ^{14}C 원자는 대기 중의 산소 원자와 결합하여 무거운 $^{14}CO_2$를 형성하는데, 이는 방사성 붕괴를 제외하고는 일반적인 이산화탄소로부터 구별할 수 없다. CO_2 농도와 $^{14}C/^{12}C$ 비율은 지구상에서 균일하며 식물에 의해 사용되기 때문에 $^{14}C/^{12}C$ 비율은 바이오매스에 의해 유지는 반면 원래 광합성 에너지 변환으로부터 유도된 화석 물질 내의 14C 함량은 반감기가 5730년으로 짧아서 부패했다. ^{14}C와 ^{12}C의 비율을 분석함으로써 화석 연료 유도 탄소와 바이오매스 유도 탄소의 비율을 결정하는 것이 가능하다. 국제 특허 출원 공보 WO2009/155085 A2 및 미국 특허 제6,428,767호는 화학 조성에서의 바이오매스-유도 탄소 함량의 퍼센트를 결정하기 위한 ASTM-D6866 방법의 사용에 대한 세부 사항을 제공한다. 미국 특허 제6,428,767호에 개시된 탄소 연대 관련 세부 사항은 본원에 참고로 병기된다. 퍼킨 엘머(Perkin Elmer)의 "액체 섬광 베타 분광법-직접 방법(Liquid Scintillation Beta Spectrometry-Direct Method)" 에 의한 화석과 바이오 연료 간의 차별화"라는 제목의 응용 노트는 ASTM 표준 D6866과 관련된 방법에 대한 세부 정보를 제공한다.

[0019] 양호한 실시 형태에서, 본 발명은 하나 또는 다른 미생물 균주를 사용하여 제조된 뮤콘산을 사용한다. 뮤콘산의 미생물 제조에 대한 현재의 노력은 다음과 같은 3가지 범주: 즉, (1) 다양한 방향족 화합물이 공급되고 방향족 화합물의 벤젠 고리 부분이 산화하여 개방적으로 쪼개지는 뮤콘산 제조를 위한 방향족 분해 경로; (2) 뮤콘산 골격이 다양한 C2, C3, C4, 화합물 또는 라이신으로부터 증강되는 뮤코닉 증강 경로; (3) 뮤콘산이 많은 유기체에서 방향족 아미노산 생합성 경로에서 중간체인 3-탈수소화제로부터 증강된 방향족 아미노산 생합성 뮤콘산 경로로 분류될 수 있다.

[0020] 많은 미생물은 시스, 시스-뮤콘산, 또는 3-카르복시-시스, 시스-뮤콘산과 같은 비 방향족 화합물인 말단 또는 중간 화합물을 제조하도록 방향족 고리를 쪼개는 경로를 사용하여 페놀, 카테콜 및 벤조산과 같은 벤젠 고리를 함유하는 방향족 화합물을 분해할 수 있다(Niu et al., 2002; Perez-Pantoja et al., 2008). 과거에는 많은 그룹이 산업 수준에서 시스, 시스-뮤콘산의 제조시에 이러한 미생물의 능력을 이용하려고 시도하였다(Mizuno et al, 1988; Yoshikawa et al, 1990; Choi et al, 1997). 1980년대 후반 미국의 Celgene Corporation과 일본의 Mitsubishi Chemical Industries는 톨루엔과 벤조산으로부터 각각 뮤콘산을 제조하기 위한 방법을 개발하는데 적극적이었으며, 이는 미국과 일본의 수많은 특허가 이 분야에서 입증된 바와 같다.

[0021] 많은 미생물들이 톨루엔, 벤조산, 벤젠 또는 카테콜을 사용하여 시스, 시스-뮤콘산을 제조하는 것으로 보고되었다. 예를 들어, 카테콜을 탄소원으로 사용하면, 생체 촉매로서 카테콜의 오르토-절단을 촉매하는 역할을 담당하는 슈도모나스 푸티다(*Pseudomonas putida*) mt-2 카테콜 1,2-디옥시게나제를 코딩하는 catA 유전자를 발현하는 재조합 대장균을 사용하여 거의 100%몰 변환율로 시스, 시스-뮤콘산 제조를 성취할 수 있다(Kaneko et al, 2011). 이 시스템을 사용하는 뮤콘산의 연속 제조를 위한 생물 반응기가 설명되었다.

[0022] 최근 공개된 국제 특허 출원(WO 2011/017560)은 뮤콘산염 경로를 갖는 생촉매 및 이들 생촉매를 사용하여 뮤콘산을 제조하는 방법을 청구하고 있다. 요약하여, 이 공개된 특허 출원은 뮤콘산을 제조하기 위한 4개의 상이한 경로를 개시한다. 뮤콘산 제조를 위한 제1 경로는 호박산-CoA와 아세틸-CoA로 시작한다. 뮤콘산 제조를 위한 제2 경로는 피루빈산염과 말론산 세미알데히드로 시작한다. 뮤콘산 제조를 위한 제3 경로는 피루빈산염과 호박산 세미알데히드로 시작한다. 뮤콘산 제조를 위한 제4 경로는 라이신으로 시작한다.

[0023] 유전적으로 조작된 대장균 시스템을 사용하는 시스, 시스-뮤콘산으로의 발효 경로는 과학 문헌(Niu et al.,

2002)에 기술되어 있다. 2002년에 Niu 등은 시스, 시스-뮤콘산을 제조하기 위해 발효 방법을 사용한 아디핀산을 제조하기 위한 "벤젠이 없는" 경로를 발표한 후 시스, 시스-뮤콘산을 아디핀산으로 변환시키는 촉매 화학 방법을 발표하였다. 이 방법은 특허되었다(US 5,487,987; US 5,616,496). 사카로마이세스 세레비시아(Saccharomyces cerevisiae) 효모에 대해 포도당으로부터 시스, 시스-뮤콘산을 제조하도록 유전적으로 조작된 두 가지 보고가 있었다(Weber et al., 2012; Curran et al., 2012).

[0024] 최근의 특허 출원(WO 2011/085311 A1)은 시스, 시스-뮤콘산을 제조하는 박테리아 균주를 기술하며, 그 다음 이 균주가 시스, 트랜스-뮤콘산으로 이성화되는 것을 기술한다.

[0025] 최근 공개된 국제 특허 출원 번호 WO 2013/116244 A1은 비 방향족 탄소원으로부터 출발하는 시스, 시스-뮤콘산을 제조하는 유전적으로 조작된 미생물을 제공하는데, 여기서 뮤콘산 경로에서 기능하는 단백질을 코딩하는 모든 유전자는 상기 미생물의 염색체 DNA에 통합되어 있다.

[0026] 재생가능한 생물학적 공급원료를 사용하여 뮤콘산을 상업적으로 제조하기 위해 개발된 미생물 균주들 중 어느 하나는 본 발명에 유용한 뮤콘산을 제조하는데 유용하다.

[0027] 본 발명에서 정의된 바와 같이, 뮤콘산은 6개의 탄소 원자 및 2개의 이중 결합을 갖는 불포화 디카르복실산이다. 말단 카르복실산기의 기하학적 배향에 기초하여, 뮤콘산 단량체는 시스-시스 또는 트랜스-트랜스, 트랜스-시스 또는 시스-트랜스 구성을 갖는다. 시스-시스, 시스-트랜스, 트랜스-시스 및 트랜스-트랜스 이성질체는 각각 ZZ, ZE, EZ 및 EE 이성질체라고도 한다. 뮤콘산에 있는 2개의 이중 결합과 2개의 말단 카르복실산이 작용기로서 작용하기 때문에, 많은 뮤콘산 유도체가 가능하다. 예를 들어, 뮤콘산 중에 이중 결합이 감소하면 아디프산이 제조된다. 뮤코인산 중의 말단 카르복실기와 메탄올과 같은 알콜 간의 축합 반응은 디메틸 뮤콘산염을 산출한다. 이 화학 반응 원리에 기초하여, 당업자는 하나 이상의 화학 반응 경로를 통해 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 다양한 뮤콘산 유도체를 합성할 수 있을 것이다. 명확하게 하기 위해, 용어 "알킬 방향족" 및 "방향족 알킬"을 여기에서 정의한다. 뮤콘산의 알킬 방향족 에스테르 및 뮤콘산의 방향족 알킬 에스테르는 둘다 뮤콘산 및 알킬 및 방향족 그룹 양자를 갖는 알코올을 사용하여 유도되며, 방향족 고리를 갖는 히드록실기와의 결합의 성질에 따라 알코올 및 그 결과로 나오는 뮤콘산 에스테르의 명칭을 결정한다. 알킬 방향족 알콜의 경우, 수산기는 알킬기에 연결되고, 알킬기는 차례로 방향족기에 결합된다. 한편, 방향족 알킬 알콜의 경우, 수산기는 하나의 탄소에서 방향족 고리에 직접 결합되고, 알킬기는 방향족 고리 중에서 다른 탄소에 결합된다.

[0028] 본 발명에서 정의된 바와 같이, 단일 단량체의 반복 단위를 함유하는 중합체는 단독 중합체이다. 동일한 반응성 단량체 단위가 중합될 때, 그들은 그들 간에 반응하여 특정 물리적 특성을 갖는 중합체를 형성한다. 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리염화 비닐은 업계에서 널리 사용되는 잘 알려진 단독 중합체 중 일부이다. 본 발명에서, 이들 중합체는 오랜기간 동안 사용 되어진 종래의 중합체로 지칭된다. 재생가능하지 않은 석유 화학 공급원료로부터 얻은 단량체로부터 생성되는 단독 중합체의 광범위한 사용에도 불구하고, 재생가능한 생물학적 공급원료로부터 유도된 단량체를 기반으로 하는 단독 중합체의 제조 범위는 제한적이다. 재사용 가능한 자원으로부터 얻은 젖산으로부터 유도된 생분해성 지방족 폴리에스테르 단독 중합체인 폴리락티드는 퇴비화 가능한 포장재, 가구류, 일회용 식기, 전자렌지용 쟁반 및 기타 물건에 사용되는 중요한 중합체이다. 재생가능한 생물학적 물질로부터 얻어지는 유산 및 3-하이드록시프로피온산을 포함하는 촉매 매개 탈수 반응을 통해 아크릴산을 제조하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 아크릴산 및 아크릴산 에스테르는 폴리아크릴 에스테르, 엘라스토머, 초흡수성 중합체, 바닥 광택제, 접착제, 페인트 등의 제조에 사용되는 중요한 필수 화학물질이다. 마찬가지로, 글루코스, 수크로스 및 글리세롤과 같은 생물학적 공급원료로부터 유도된 호박산은 일부 통상적으로 사용되는 플라스틱에 대한 성장하는 생분해성 대안인 폴리부틸 호박산염(PBS)의 제조에 사용된다.

[0029] 본 발명에서 정의하는 바와 같이, 용어 "뮤코닉 단량체"는 뮤콘산 단량체 및 그의 유도체를 포함한다. 뮤콘산 단량체는 4개의 이성질체 형태, 즉 EZ 이성질체, ZZ 이성질체, EE 이성질체 및 ZE 이성질체 중 하나에 존재할 수 있다. 본 발명에 따른 중합체의 하나 또는 다른 유형의 제조에 적합한 뮤콘산 유도체 목록은 뮤콘산의 알킬, 아릴, 알킬 방향족 및 방향족 알킬 에스테르를 포함한다. 뮤콘산 유도체의 단량체는 또한 도 1, 3, 5, 7 및 9에 예시된 바와 같이 4개의 상이한 이성질체 형태, 즉 EZ 이성질체, ZZ 이성질체, EE 이성질체 및 ZE 이성질체로 존재한다. 단량체인 뮤콘산 유도체는 이들이 유도된 뮤콘산 단량체의 이성질체 형태를 갖는다. 본 발명에 유용한 뮤코닉 이성질체는 글루코오스, 수크로즈, 셀룰로오스 가수분해물 및 글리세롤과 같은 재생가능한 공급원료로부터 또는 페놀, 벤조산 및 카테콜과 같은 재생 불가능한 공급원료로부터 유도된다. 본 발명에서, 뮤콘산 단량체 및 뮤콘산 에스테르의 단량체는 내부 또는 외부 촉매의 도움으로 중합되어 뮤콘산 단독 중합체 및 뮤콘산

폴리에스테르 단독 중합체를 각각 제조한다(도 1). 출발 뮤코닉 단량체의 원래의 이성질체 형태에 따라, 4개의 상이한 이성질체 형태의 단독 중합체, 즉, 라세모 디신디오텍틱 중합체(Racemo Disyndiotactic polymer), 라세모 디아이소택틱 중합체(Racemo diisotactic polymer), 메소 디아이소택틱 중합체(Meso diisotactic polymer) 및 메소 디신디오텍틱 중합체(Meso disyndiotactic polymer)가 도 1에 도시되어 있다.

[0030] 둘 이상의 상이한 중합체가 함께 혼합될 때, 제조된 중합체를 공중합체라 칭하며, 이 방법을 공중합이라고 칭한다. 2개의 상이한 중합체, 3개의 상이한 중합체 및 4개의 상이한 중합체를 혼합함으로써 얻어지는 공중합체는 각각 2중합체, 3중합체 및 4중합체라 칭한다. 상업적으로 관련된 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 플라스틱, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 니트릴 고무, 스티렌-아크릴로니트릴, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 및 에틸렌-비닐 아세테이트를 포함한다. 공중합을 사용하여 제조된 플라스틱의 특성을 변경하여 특정 요구를 충족시키는데, 예를 들어, 결정성을 감소시키거나, 유리 전이 온도를 변경하거나, 용해도를 향상시킨다. 공중합체는 또한 고무 강화제(rubber toughening)로 알려진 기술로 기계적 특성을 향상시키는 방법으로서 사용된다. ABS(acrylonitrile butadiene styrene)는 강성 매트릭스 내의 엘라스토머 상이 균열 보호재로서 작용하고 재료에 충격이 가해질 때 에너지 흡수를 증가시키는 공중합 시스템이다. 다양한 뮤코닉 중합체는 특정 바람직한 물리적 및 화학적 성질을 갖는 중합체를 제조하기 위해 다른 종래의 중합체와 결합될 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 가교 결합된 뮤코닉 중합체를 제조하는 방법이 제공된다. 중합 반응에서 "가교 결합"이라는 용어를 사용하는 경우, 일반적으로 제조된 중합체의 물리적 성질의 차이를 촉진시키기 위해 가교 결합을 사용하는 것을 말한다. 본 발명에서 정의된 바와 같이, 가교 결합은 단량체의 사용을 통해 하나의 중합체 사슬을 다른 중합체 사슬에 연결시키는 연결이다. 가교 결합은 가교 결합 형성의 성격과 그들의 결합을 형성하는데 사용되는 방법에 따라 화학적 가교 결합, 물리적 가교 결합 또는 산화 가교 결합일 수 있다. 화학적 가교 결합에서 가교 결합은 열, 압력 및 pH 또는 조사의 변화에 의해 시작되는 화학 반응에 의해 형성된다. 가교 결합은 공유 결합 또는 이온 결합일 수 있다. 화학적 가교 결합은 비가역적이며 열적 및 기계적으로 안정한다. 일단 형성된 화학적 가교 결합은 파괴되기 어렵다. 일부 경우, 화학적 가교 결합이 중합체를 형성하는 결합과 완전히 상이하면, 가교 결합 방법이 역전될 수 있다. 반면에 물리적인 가교 결합은 중합체에 공유 결합되지 않고 오히려 안정성을 얻기 위해 미세 구조 내의 층 상호 연결 능력에 의존한다. 가교 결합으로서 작용하는 영역이 가역적이어서 열에 의해 개질될 수 있기 때문에 물리적 가교 결합은 화학적 가교 결합보다 훨씬 광범위한 특성을 제공한다. 일부 중합체는 대기 중의 산소에 노출될 때 산화 가교 결합을 겪을 수 있다. 산화에 의한 가교 결합의 형성이 바람직할 때, 과산화수소와 같은 산화제가 방법 속도를 높이기 위해 사용될 수도 있다.

[0032] 이 실시 형태의 바람직한 양태에서, 가교 결합된 중합체 사슬 내에 존재하는 단량체 이외의 단량체가 가교 결합으로서 사용된다. 이 실시 형태의 한 양태에서, 반응의 제1 단계에서, 뮤콘산 단독 중합체 및 뮤코닉 폴리에스테르 또는 뮤코닉 폴리아미드 단독 중합체가 상기 실시 형태에서 기술된 바와 같이 제조된다. 상기 반응의 제2 단계에서, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 부타디엔 및 이소프렌 단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체를 사용하여 뮤콘산 단독 중합체 및 뮤코닉 폴리에스테르 단독 중합체의 중합성 사슬을 가교 결합시킨다. 뮤코닉 중합체를 가교 결합시키는데 사용되는 단량체는 단일 단량체 또는 단량체의 혼합물일 수 있다.

[0033] 이 실시 형태의 다른 양태에서, 하나 또는 다른 뮤코닉 이성질체가 중합 방법에서 가교 결합으로서 사용된다. EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체 또는 이성질체의 일부 또는 전부의 혼합물과 같은 이성질체적으로 순수한 형태의 뮤코닉 단량체는 가교 결합된 폴리부타디엔, 폴리이소프렌의 제조를 선도하는 중합 방법에 직접 도입될 수 있다. 폴리아크릴산, 폴리아크릴 로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메타크릴산을 포함한다. 가교 결합된 중합체의 제조에서 가교 결합제로서 사용하기에 적합한 뮤코닉 단량체는 뮤콘산 단량체 및 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함한다.

[0034] 개환 중합(ROP: ring-opening polymerization)은 사슬 성장 중합((chain-growth polymerization)의 한 형태로서, 중합체 사슬의 말단이 반응의 중심으로서 작용하고 여기서 고리 시스템을 열어 더 긴 중합체 사슬을 형성함으로써 추가의 고리형 단량체가 반응할 수 있다. 전파 중심은 라디칼, 음이온 종 또는 양이온 종일 수 있다. 노르보르넨 또는 시클로옥타디엔과 같은 일부 고리형 단량체는 금속 촉매를 사용하여 고분자량 중합체로 중합될 수 있다. 음이온성 개환 중합(AROP)은 개시제로서 친핵성 시약을 포함하는 개환 중합이다. 환 구조를 갖는 단량체는 환-왜곡으로 인해 음이온성 ROP를 겪을 수 있다. 개환은 개시자의 탄소에 대한 친핵성 공격에 의해 유발되어 친핵체(nucleophile)로서 작용할 새로운 종을 형성한다. 이 순서는 중합체가 형성될 때까지 반복될 것이다. 잘 알려진 개환 중합체 제조물 중 일부는 Nylon-6 및 폴리락틴산이다. 변형된 사이클을 갖는 단량체는 단일 단

계 또는 다중 단계 방법을 통해 뮤콘산 이성질체로부터 합성될 수 있다. 이러한 변형된 사이클릭 에스테르는 개환 중합을 위한 매력적인 단량체일 수 있다. 제조된 폴리에스테르는 광범위한 응용 분야에 관심이 있는 특성을 가질 수 있다. 이러한 제조물의 특성은 기존 플라스틱에 대한 생분해성 및 재생가능성을 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 시스-시스 뮤콘산 이성질체는 락톤화로 호칭되는 방법을 통해 뮤코노 비스-락톤으로 변환된다. 뮤코노 비스 락톤은 도 4에 나타낸 바와 같은 개환 중합과 같은 중합체 응용 분야에 직접 사용될 수 있다.

[0035] 축합 중합체는 축합 반응을 통해 형성되며, 여기서 두 분자는 부산물인 물 또는 메탄올과 같은 작은 분자의 제거와 함께 결합한다. 축합 중합체의 유형은 폴리아미드, 폴리아세탈 및 폴리에스테르를 포함한다. 축합 합성은 단량체를 수산기(-OH) 또는 아민($-NH_2$)과 단량체를 카르 복실산기(-COOH)와 결합시키는 것을 종종 포함한다. 전형적으로, 2개 이상의 단량체가 반응에 사용된다. 폴리에스테르는 카르복실산기(-COOH)와 수산기(-OH) 사이의 반응을 통해 제조된다. 폴리아미드는 카르복실산기(-COOH)와 아민($-NH_2$) 사이의 반응을 통해 제조된다. 축합 중합체는 탄소-탄소 결합의 긴 끈을 함유할 때 선형 축합 중합체로 또는 중합체 사슬을 따라 불규칙한 간격으로 분지될 때 분지된 축합 중합체로 불린다. 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리카보네이트를 포함하는 많은 축합 중합체는 필름, 병 및 기타 성형 제조물과 같은 플라스틱 제조물을 제조하는데 널리 사용된다. 이들 중합체의 기계적 및 물리적 특성은 분자량에 크게 의존한다. 폴리에스테르 또는 폴리아미드를 제조하는 통상의 방법은 석유 화학 유도의 이산을 디올 또는 디아민과 반응시키는 것을 포함한다. 재생가능한 생물학적 공급원료로부터 유도된 단량체를 사용하여 축합 중합체를 개발하는 것에 대한 관심이 증대되고 있다. 폴리부틸 호박산염(Polybutyl Succinate: PBS)은 호박산과 부탄디올의 축합 제조물이며 일부 일반적인 플라스틱의 생분해성 대체물로서 간주된다. 유사하게, 뮤콘산은 또한 디올 및 디아민과 축합되어 각각 폴리에스테르 및 폴리아미드를 제조할 수 있다. 재생가능한 뮤콘산과 재생가능한 디올 또는 디아민 간의 축합 반응으로 제조된 이 중합체 제조물은 재생가능하지 않은 석유 화학 공급원료로부터 유도된 전통적인 플라스틱 제조물의 대체물로서 작용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시 형태에서, EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체와 같은 그의 이성질체적으로 순수한 형태 또는 이성질체의 일부 또는 전부의 혼합물 화합물 중의 뮤코닉 단량체는 뮤코닉 폴리에스테르 중합체의 제조를 선도하는 디올과의 에스테르화 반응을 행한다. 이 방법에서 제조된 뮤코닉 폴리에스테르는 중합 방법에서 사용되는 중합 조건 및 촉매에 따라 이성질체적으로 순수한 형태 또는 하나 이상의 상이한 이성질체의 혼합물일 수 있다. 이 실시 형태에서 사용되는 뮤코닉 단량체는 뮤콘산 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르일 수 있다. 본 실시예에서 사용된 디올은 포화 또는 불포화 지방족 디올, 방향족 디올 또는 헤테로 방향족 디올일 수 있으며, 여기서 2개의 말단 탄소 원자들 사이의 탄소 원자의 수는 도 5에 도시된 바와 같이 0 내지 10의 범위이다.

[0037] 본 실시 형태의 다른 양태에서, 뮤콘산 폴리에스테르 내의 중합체 사슬은 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 부타디엔, 부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 다른 단량체를 사용하여 가교 결합되어 가교 결합된 중합체를 제조한다. 가교 결합된 뮤코닉 폴리에스테르 중합체의 제조에 사용되는 단량체는 단일 단량체 또는 단량체의 혼합물일 수 있다. 본 실시 형태에 따른 가교 결합 반응은 내부 또는 외부 촉매에 의해 촉매될 수 있다. 제조된 가교 결합 뮤코닉 폴리에스테르 중합체의 물리적 및 화학적 특성은 가교 결합 방법에서 사용되는 촉매 및 반응 조건에 따라 달라질 수도 있다.

[0038] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, EZ 이성질체, ZE 이성질체, EE 이성질체 및 ZZ 이성질체 또는 이성질체의 일부 또는 전부의 혼합물과 같은 그의 이성질체적으로 순수한 형태의 뮤코닉 단량체는 뮤코닉 폴리아미드의 제조를 선도하는 디아민과의 축합 중합 반응을 행한다. 이 방법에서 제조된 폴리아미드는 사용된 뮤코닉 단량체, 중합 조건 및 중합 방법에 사용된 촉매에 따라 이성질체적으로 순수한 형태 또는 하나 이상의 상이한 이성질체의 혼합물일 수 있다. 이 실시 형태에서 사용되는 뮤코닉 단량체는 뮤콘산 또는 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르의 하나 또는 그 이상의 이성질체일 수 있다. 본 실시예에서 사용되는 디아민은 포화 또는 불포화 지방족 디아민, 방향족 디아민 또는 헤테로 방향족 디아민일 수 있으며, 여기서 2개의 말단 탄소 원자 사이의 탄소 원자수는 도 7에 도시된 바와 같이 0 내지 10의 범위일 수 있다.

[0039] 본 실시 형태의 다른 양태에서, 뮤콘산 폴리아미드 내의 중합체 사슬은 에틸렌, 프로필렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 부타디엔, 부타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 다른 단량체를 사용하여 가교 결합되어 가교 결합된 중합체를 제조한다. 가교 결합된 뮤코닉 폴리아미드 중합체의 제조에 사용되는 단량체는 단일 단량체 또는 단량체의 혼합물일 수 있다. 본 실시 형태에 따른 가교 결합 반응

은 내부 또는 외부 촉매에 의해 촉매될 수 있다. 제조되는 가교 결합된 폴리아미드 중합체의 물리적 및 화학적 특성은 가교 결합 방법에서 사용되는 촉매 및 반응 조건에 따라 달라질 수도 있다.

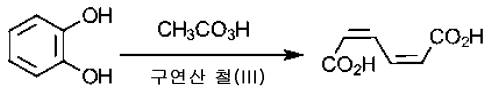
[0040] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 뮤콘산 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체를 포함하는 뮤코닉 단량체는 헥스-3-엔디오익산의 제조를 선도하는 전기 화학 반응을 행한다. 이 방법에서 사용되는 전기 화학 반응은 두 가지 이상의 화학물질을 혼합하여 촉진되는 단순한 전기 분해 또는 전기 화학 반응일 수 있다. 본 발명의 다른 실시 형태로 하는 경우에서와 같이, 헥스-3-엔디오익산의 제조를 위한 출발 물질로서 유용한 뮤코닉 단량체는 발효를 통한 재생가능한 바이오매스 자원 또는 화학적 촉매 방법 또는 생물학적 변환을 통한 재생 불가능한 석유 화학 공급원료로부터 유도된다. 전기 화학적 반응으로부터 제조된 헥스-3-엔디오익산은 알데히드 또는 케톤과 반응하여 접착제 용도에 사용될 수 있는 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산을 제조한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 헥스-3-엔디오익산은 축합 중합, 공중합 및 단독 중합을 포함하지만 그에 제한되지 않는 중합 반응을 거쳐 폴리에스테르, 폴리아미드, 단독중합체 및 가교 결합된 중합체를 제조한다. 이 실시 형태의 다른 양태에서, 헥스-3-엔디오익산은 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산으로 변환된다. 2, 5 디메틸렌-3-엔디오산은 접착제와 관련된 응용 분야에서 사용된다. 2,5 디메틸렌-3-엔디오산은 단독 중합체, 폴리에스테르 단독 중합체, 폴리아미드 단독 중합체, 가교 결합 중합체 및 공중합체의 제조에서 출발 물질로서 또한 유용하다. 이 실시 형태의 또 다른 양태에서, 2,5-디메틸렌-3-엔디오익산은 고리화되어 디히드로테레프탈산을 제조한다. 디히드로테레프탈산은 산화 반응을 통해 테레프탈산으로 변환된다. 대안적으로, 디히드로테레프탈산을 수소화시켜 시클로헥산 이산(cyclohexane diacid: CHDA)을 제조한다. 테레프탈산은 플라스틱 용기 병에 사용되는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate: PET)의 제조에 유용하다. 시클로헥산 이산(CHDA)은 수소화되어 시클로헥산 디메탄올(CHDM)을 제조한다. CHDM은 폴리카보네이트 관련 중합체 응용 분야에서 널리 사용된다. CHDA는 폴리에스테르 및 폴리아미드 관련 응용 분야에 사용된다. 2,5 디메틸렌-3-엔디오산 에스테르로 출발하는 경우 추가 수소화시에 시클로 헥산 디카르복실산 에스테르를 제조하는 디히드로테레프탈산 에스테르를 얻을 수 있다. 디히드로테레프탈산 에스테르는 추가 산화시에 테레프탈산 에스테르를 제조한다.

[0041] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 뮤콘산 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체를 포함하는 뮤코닉 단량체는 3,4-디설포헥산디오인산의 제조를 선도하는 술폰화 반응을 행한다. 뮤콘산 및 그의 유도체의 술폰산화는 술폰산화제, 예를 들어, 당해 분야에 잘 공지된 아황산나트륨 또는 티오 황산나트륨 등을 사용하여 달성된다. 이산화황은 또한 뮤콘산의 술폰화를 위한 수단 및 방법으로 사용된다. 카르복실산은 술폰산의 존재 하에 선택적으로 작용화된다. 유리 술폰산기를 갖는 단순한 카복실산 에스테르 및 아마이드는 많은 표면 관련 응용 분야에서 계면활성제로서 사용된다. 설폰산염을 갖는 카르복실 에스테르 및 아미드는 또한 비누 및 세제의 성분으로서 제조되고 사용된다. 유리 술폰산 그룹 또는 술폰산 금속염 그룹을 갖는 폴리에스테르 및 폴리아미드는 3,4-디설포헥산디오인산에서 카복실산의 선택적 중합에 의해 제조된다. 중합체는 몇 가지 산업 분야에서 이온 교환 수지 또는 양자 교환 수지로서 사용된다. 중합체의 산성 및 염기성은 중합체의 성질을 중화시키기 위한 적절한 완충제를 선택함으로써 쉽게 변형될 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 뮤콘산을 포함하는 뮤코닉 단량체 및 뮤콘산의 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 알킬 방향족 에스테르 및 방향족 알킬 에스테르를 포함하는 그의 유도체는 2,3,4,5-테트라할로헥산디오인산의 제조를 선도하는 할로겐화 반응을 행한다. 본 발명에서 사용되는 할로겐화 절차는 불소, 염소, 브롬 및 요오드와 같은 단순한 할로겐화제의 사용을 포함한다. N-할로숙신아미드 하이포할라우스산 및 금속 하이포할라이드와 같은 좀 더 활성인 할로겐화 시약은 또한 뮤콘산의 할로겐화를 위한 수단 및 방법으로서 유용하다. 카르복실산은 할로겐 존재 하에 쉽게 작용화하여 디에스테르 또는 디아미드를 형성한다. 2,3,4,5-테트라브로모헥산디오인산 에스테르는 화재 예방 코팅, 내화성 코팅 및 표면 개질 용도에 사용된다. 2,3,4,5-테트라브로모헥산디오인 아미드는 중합체의 화재 및 내열성을 향상시키기 위한 유착 물질로서 사용된다. 유리 할로겐기를 갖는 폴리에스테르 및 폴리아미드는 2,3,4,5-테트라브로모헥산디오인산의 중합에 의해 제조되며 내화 및 내열성 섬유 및 재료를 만드는데 사용된다. 이 중합체 물질은 다른 화재에 민감한 물질의 표면에 사용된다. 이러한 중합체는 수중 전기 응용 분야에서 유용한 방수 물질 및 섬유를 제조하는데에도 사용된다.

[0043] 실시예1

[0044] 페트로 뮤콘산(Petro-Muconic acid)의 합성

[0045] 

[0046] 과초산은 여기에 기술된 바와 같이 무수 초산으로부터 제조되었다. 5L의 무수 초산을 3L의 35% H_2O_2 플라스크에 점적가한 다음 온도를 7시간에 걸쳐 40 ℃ 이하로 제어하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하여 과초산으로의 완전한 변환을 확실하게 하였다. 제조된 용액을 그대로 후속 합성에 사용하였다. 구연산 철(III)(iron(III)citrate) 12g을 반응 혼합물에 첨가하였다. 적색의 균질한 혼합물의 형성이 완료될 때까지 4시간 동안 교반하였다. 카테콜 700g을 초산 1.5L에 용해시키고 7시간에 걸쳐 반응 혼합물에 점적으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 30 ℃ 내지 38 ℃로 유지하였다. 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 교반하였다. 반응 색상은 점차적으로 암갈색이 되었다. 반응 혼합물을 빙욕 하에 10 ℃로 냉각시키고 차가운 여과하고 초산 및 아세톤으로 세척하고, 50 ℃에서 5시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 뮤콘산 180g을 담황색 분말로 얻었다.

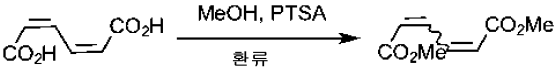
[0047] 실시예2

[0048] 생-뮤콘산(Bio-Muconic acid)의 합성

[0049] 뮤콘산을 제조하기 위해 유전자 변형된 대장균 균주를 10 μg/L 비오틴, 1 mg/L 니아신 및 1 mg/L 티아민 염산염이 첨가된 100 g/L 포도당을 함유하는 한정 배지를 사용하여 37 ℃에서 소규모(200 ml) 미세기공 발효기 내에서 성장시켰다. 배양 플라스크를 회전 진탕기에서 270 RPM으로 진탕시켰다. pH를 7.0으로 설정하고 필요에 따라 2M NH_4OH를 첨가하여 조절하였다. 192시간에 15g/l의 뮤콘산이 제조되었다. 발효액을 원심 분리하여 세포 덩어리를 제거하였다. 원심 분리 후 잔류 고형분을 제거하기 위해 300 미크론 여과지를 사용하여 예비 여과를 수행하였다. 단백질 및 펩티드와 같은 매크로 분자를 제거하기 위해 10KD 한외 여과를 수행하였다. 색상 본체와 색상 전구체는 NF245 나노 여과로 제거했다. 5% 활성탄을 사용한 목탄 처리는 잔류 색상의 대부분을 제거하여 깨끗한 용액을 제공하였다. 여과에 의해 목탄을 제거한 후, 맑은 용액을 빙욕에서 10 ℃로 냉각시키고 황산으로 산성화시켜 물에 뮤콘산의 백색 현탁액을 제공하였다. 여과 및 건조하여 순수한 뮤콘산을 무색 분말로서 산출하였다.

[0050] 실시예3

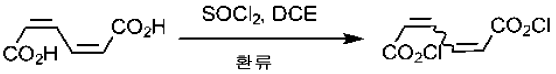
[0051] 디메틸 뮤콘산염(Dimethyl muconate)의 합성

[0052] 

[0053] 시스, 시스 뮤콘산(10g, 70.4mmol)을 메탄올(250ml)에 현탁시켰다. 촉매량으로 p-톨루엔 설 폰산(PTSA, 500mg)을 첨가하고, 반응 혼합물을 30시간 동안 환류(reflux)시켰다. 농축시킨 후, 잔류하는 갈색 잔류물을 초산 에틸에 넣고 포화 수성 K_2CO_3로 3회 추출하였다. 모든 용매의 건조, 여과 및 증발은 정제없는 후속 단계에서 사용되는 시스, 시스 및 시스, 트랜스 디메텔 뮤콘산염을 주로하여 구성된 밝은 갈색 고형물(10.8g, 63.5mmol, 90% 수율)를 제조하였다.

[0054] 실시예4

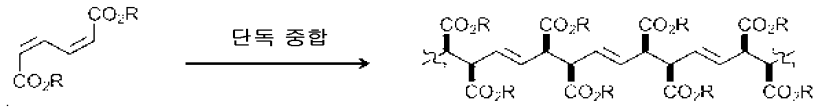
[0055] 뮤코닐 클로라이드(Muconyl chloride)의 합성

[0056] 

[0057] 시스, 시스-뮤콘산(10g, 70.4mmol)을 디클로로 에탄(DCE, 50ml) 중에 현탁시켰다. 혼합물을 환류시켰다. 티오닐 클로라이드(14.4 ml, 200 mmol)를 환류 하에 5시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후 12시간 동안 환류를 계속하였다. 반응 혼합물을 진공 하에 농축시켰다. 잔류하는 갈색 잔류물을 초산 에틸 내에서 꺼냈다. 갈색 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반하고 여과하여 용매 및 과량의 산을 제거하였다. 시스, 시스 및 시스, 트랜스 뮤코닐 클로라이드를 주로하여 구성하는 밝은 갈색 고형물(14.8g)을 진공 하에서 상온에서 2시간 동안 건조한 후, 이를 정제없이 후속 단계에서 사용하여 수득하였다.

[0058] 실시예 5

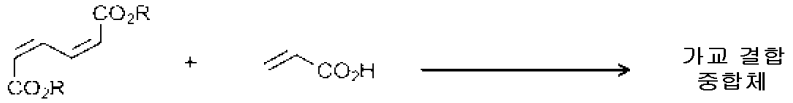
[0059] 뮤콘산 단독 중합체(Muconic acid Homopolymers)의 합성

[0060] 

[0061] 뮤코닉 에스테르 결정의 사진 중합은 밀봉된 파이렉스 앰플(Pyrex ampule) 중에서 10cm의 거리에서 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 조사하면서 수행된다. 전형적인 중합 절차에서, 단량체 메틸 뮤콘산염(EMU, 200mg, 1mmol)을 앰플에 넣고 진공 라인에서 배기시킨다. 조사 후, 실온에서 5-6시간 동안 클로로포름(20 ml)으로 미반응 단량체를 제거하여 중합체를 단리하였다. 광 중합은 또한 태양 광에 직접 노출하여 수행된다. 사후 중합은 주어진 시간 동안 연속적인 광 조사 이후에 어둠 속에서 항온조 내에서 수행된다.

[0062] 실시예 6

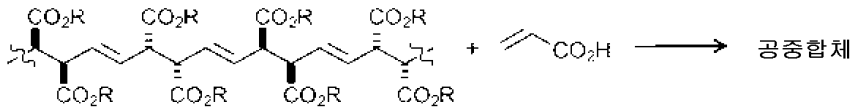
[0063] 뮤코닉 가교 결합 중합체(Muconic cross-linking polymer)의 합성

[0064] 

[0065] 갈색 고형물인 디메틸 뮤콘산염(10g)에 아크릴산(30ml)을 가한다. 반응 혼합물을 30분 이상 동안 50 ℃로 서서히 가온하고, 그 온도에서 3시간 이상 방치한다. 균질한 갈색 반응 혼합물이 이 시점에서 얻어진다. 소량의 벤조일 퍼옥사이드(5mg)를 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 120 ℃로 가온하고, 그 온도에서 4시간 동안 유지하였다. 이 시점에서 아크릴산이 증류되기 시작했다. 증류된 아크릴산을 모으고, 반응 혼합물을 30분 이상 180 ℃로 더 가열하고 그 온도에서 3시간 이상 방치한다. 제조된 혼합물은 두터운 점성이며 알루미늄 호일 위에 부어 실온으로 냉각시키고 고화시킨다. 갈색 고형물은 뮤콘산 가교 결합 중합체(cross-linking polymer)이다.

[0066] 실시예 7

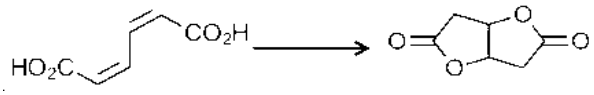
[0067] 뮤코닉 공중합체(Muconic Co-polymer)의 합성

[0068] 

[0069] 실시예 5에 기술된 바와 같이 뮤콘산 단독 중합체를 제조한다. 뮤코닉 단독 중합체(10g)에 아크릴산(30ml)을 첨가한다. 중합체는 즉시 용해되어 균일한 갈색 반응 혼합물을 제조한다. 이 반응 혼합물에 촉매량의 벤조일 퍼옥사이드(5mg)를 첨가한다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 50 ℃로 가온시키고, 거기서 3시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 120 ℃까지 추가로 가열하고, 3시간 동안 그대로 둔다. 이 시점에서 아크릴산이 증류되기 시작한다. 증류된 아크릴산을 수집한다. 증류가 멈추면 반응 혼합물을 밀봉하고 180 ℃로 추가 가열한 다음 3시간 동안 방치한다. 고온의 두텁고 점성이 있는 반응 혼합물을 알루미늄 호일 위에 부어 실온으로 냉각시키고 고화시킨다. 갈색 고형물은 뮤콘산 공중합체(co-polymer)이다.

[0070] 실시예 8

[0071] 뮤코닉 락톤(Muconic lactone)의 합성

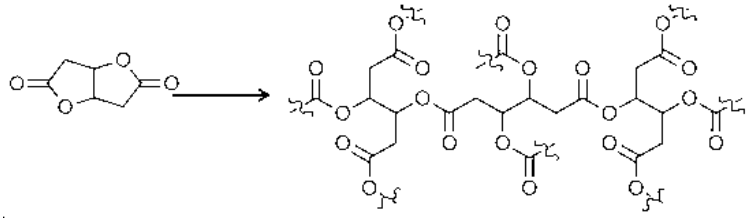
[0072] 

[0073] THF(100 ml) 용액에 실온에서 자기 교반 하에 TMSOTf(10 ml)를 첨가하였다. 반응 온도를 25 ℃ 내지 35 ℃로 유지하면서 상기 반응 혼합물에 헥사메틸디실라잔(HMDS, 11.8ml)을 천천히 첨가한다. 제조된 균질 반응 혼합물을 실온에서 2시간 이상 동안 교반하였다. 무색의 뮤콘산 분말(10g)을 상기 반응 혼합물에 첨가한다. 반응은 현탁액이고 혼합물은 40 ℃로 가온되고 그 온도에서 4시간 이상 방치된다. 반응 혼합물은 서서히 균질해져 균일한 상태를 유지했다. 4시간 후, 1M HCL 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 격렬히 교반하였다.

두 단계가 분리된다. 유기 상을 물로 세척하고 황산 나트륨 상에서 건조시키고 농축시켜 뮤코닉 락톤(8g)을 수득한다.

[0074] 실시예 9

[0075] 뮤코닉 락톤(Muconic lactone) 중합

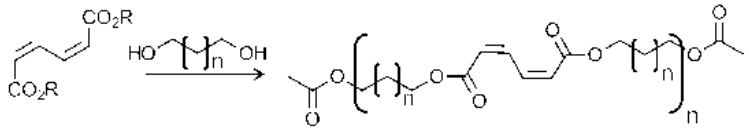


[0076]

[0077] 뮤코닉 락톤(10g)을 밀봉 튜브 내의 아르곤 하에 칭량한다. 튜브는 공기가 잘 통하는 테프론 나사로 밀봉되고 가장자리는 파라 필름 및 테프론 테이프로 밀봉된다. 튜브를 4시간 이상 모래 욕조에서 180℃로 가열한다. 반응 혼합물은 투명한 점성 액체에서 밝은 갈색 혼합물로 변했다. 고온의 두껍고 점성이 있는 반응 혼합물을 알루미늄 호일 위에 부어 실온으로 냉각시키고 고화시킨다. 갈색 고형물은 뮤코닉 락톤 중합체이다.

[0078] 실시예 10

[0079] 뮤콘산 폴리에스테르(Muconic acid polyester)

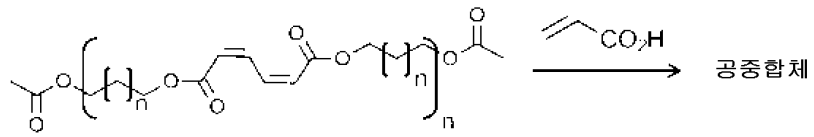


[0080]

[0081] 4개의 100ml 목 플라스크에 건조 질소 분위기 하에서 20g의 뮤콘산, 18g의 1,3-프로판 디올 0.03g의 티타늄 테트라이소프로폭사이드 및 0.07g의 인산 수소 마그네슘 3 수화물을 충전한다. 축합기에 연결된 가스 도입구 및 유출구가 있는 플라스크를 먼저 230 ℃로 설정된 실리콘 오일 조에 담그고 가열하여 에스테르화 부산물 수(esterification byproduct water)를 1시간 동안 제거한다. 이어서, 축합기를 제거하고 중 축합을 0.1mmHg 미만의 최종 진공을 위해 서서히 감압하여 수행한다. 중축합(Polycondensation)은 제조물의 점도가 교반 봉 주변에서 비틀 수 있을 정도로 높아지면 결론 지어지는 것으로 간주된다.

[0082] 실시예 11

[0083] 뮤콘산 폴리에스테르 공중합체(Muconic acid polyester co-polymer)

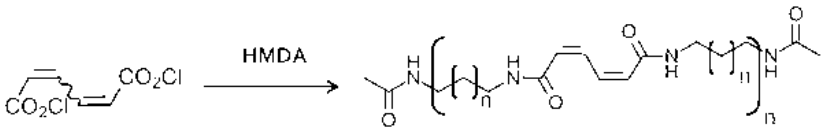


[0084]

[0085] 실시예 10에 기술된 바와 같이 뮤콘산 폴리에스테르를 제조하였다. 뮤코닉 폴리에스테르(10g)에 아크릴산(30ml)을 첨가하였다. 중합체는 즉시 용해되어 균일하고 투명한 무색의 반응 혼합물을 제조한다. 이 반응 혼합물에 촉매량으로 벤조일 퍼옥사이드(5mg)를 첨가한다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 50 ℃로 가온시키고 거기서 3시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 120 ℃까지 추가로 가열하고 3시간 동안 방치한다. 이 시점에서 아크릴산이 증류되기 시작한다. 증류된 아크릴산을 수집한다. 증류가 멈추면 반응 혼합물을 밀봉하고 230 ℃로 추가 가열한 후 3시간 동안 방치한다. 고온의 두텁고 점성이 있는 반응 혼합물을 알루미늄 호일 위에 부어 실온으로 냉각시키고 고화시킨다. 갈색 고형물은 뮤콘산 폴리에스테르 공중합체이다.

[0086] 실시예 12

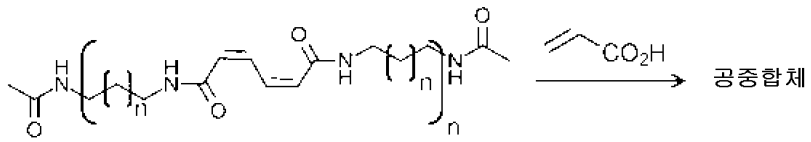
[0087] 뮤콘산 폴리아미드(Muconic acid polyamide)

[0088] 

[0089] 실시예 4에 기술된 바와 같이 뮤코닐 클로라이드를 제조하였다. 시클로헥산 50ml 중의 뮤코닐 클로라이드(10g)의 용액을 250ml 비이커에서 제조하였다. 5% NaOH 중 5% HMDA의 50 ml 수용액을 제조하고 교반없이 비이커의 양 태를 통해 서서히 첨가하였다. 수성 상의 pH를 지속적으로 점검하고, 지나치게 산성인 경우, 소량의 NaOH를 첨가한다. 중합체와 같은 필름이 유기 상과 수성 상 사이에 형성된다. 구리선 조각의 끝 부분은 후크 모양으로 구부러져 있으며 경계 면에 형성된 필름을 잡아 당기는데 사용된다. 느리고 꾸준한 움직임이 사용되면 몇 미터 길이의 뮤콘산 폴리아미드 로프가 제조된다. 수집된 아미드를 물로 세척하고, 페이퍼 타월 상에서 건조시키고, 이를 측량하여 14g의 뮤콘산 폴리아미드를 제조하였다.

[0090] 실시예 13

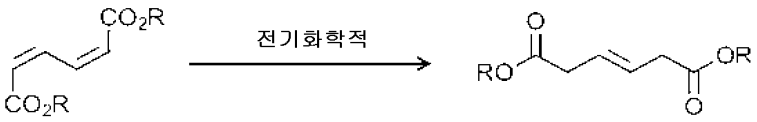
[0091] 뮤콘산 폴리아미드 공중합체(Muconic acid polyamide co-polymer)

[0092] 

[0093] 실시예 12에 기술된 바와 같이 뮤콘산 폴리아미드를 제조하였다. 뮤코닉 폴리아미드(10g)에 아크릴산(30ml)을 첨가하였다. 중합체는 즉시 용해되어 균일하고 투명한 무색의 반응 혼합물을 제조한다. 이 반응 혼합물에 촉매량으로 벤조일 퍼옥사이드(5mg)를 첨가한다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 50 ℃로 가온시키고 거기서 3시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 30분에 걸쳐 120 ℃까지 추가로 가열하고 3시간 동안 방치한다. 이 시점에서 아크릴산이 증류되기 시작한다. 증류된 아크릴산을 수집한다. 증류가 멈추면 반응 혼합물을 밀봉하고 230℃로 추가 가열한 다음 3시간 동안 방치한다. 고온의 두껍고 점성이 있는 반응 혼합물을 알루미늄 호일 위에 부어 실온으로 냉각시키고 고화시킨다. 갈색 고형물은 뮤콘산 폴리아미드 공중합체이다.

[0094] 실시예 14

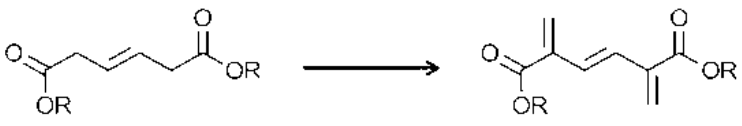
[0095] 헥스-3-엔디오익 에스테르(Hex-3-enedioic ester)의 합성

[0096] 

[0097] 전기 화학적 반응(electrochemical reaction)을 위해 500ml 수 중에 뮤콘산염 디암모늄 50g을 사용한다. 전해질로서 촉매량으로 테트라부틸 암모늄 테트라플루오로보레이트(1g)를 첨가한다. 백금 음극 및 흑연 양극이 전기 분해에 사용된다. 12V와 35Ah의 중형 자동차 배터리가 반응에 사용된다. 전기 화학적 반응은 4분 동안 수행되고, 반응은 전기 분해 후 매분 분석된다. 6분 후에 완전한 전환이 발생하여 헥스-3-엔디오익산이 유일한 제조물로서 산출되었다. 수용액을 황산으로 산성화하여 초산 에틸로 추출하고, 농축시키고 건조시켜 무색 점성 액체로서 헥스-3-이 엔디오익 에스테르 (28g)를 제조시켰다.

[0098] 실시예 15

[0099] 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르(2, 5 dimethylene-3-enedioic ester)의 합성

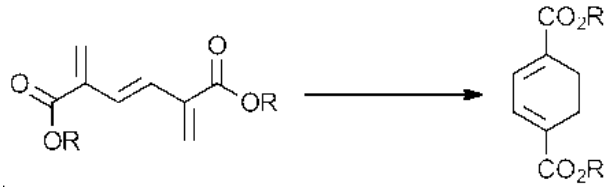
[0100] 

[0101] 헥스-3-엔디오익 에스테르를 실시예 14에 기술된 바와 같이 제조한다. 30ml의 수 중 10g의 헥스-3-엔디오익 에스테르 용액에 30ml의 30% 포름알데히드 수용액을 첨가한다. 반응 혼합물에 1M NaOH 용액 10ml를 첨가하였다.

반응 혼합물을 30분에 걸쳐 80 ℃로 가열하고 그 온도에서 12시간 방치하였다. 제조된 반응 혼합물을 진공하에 20ml의 총 부피로 농축시켰다. 반응 혼합물을 빙(얼음) 하에 10 ℃로 냉각시키고, 황산으로 pH 1.0으로 산성화시켰다. 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르의 백색 침전물이 즉시 나타난다. 침전물을 여과하고 건조시켜 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르 4.8g을 산출한다.

[0102] 실시예 16

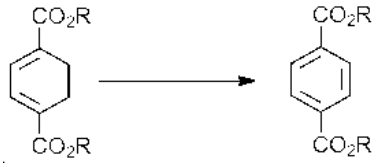
[0103] 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르 고리화(2, 5 dimethylene-3-enedioic ester cyclization)

[0104] 

[0105] 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르가 실시예 15에 기술된 바와 같이 제조된다. THF(60 ml) 중 2,5 디메틸렌-3-엔디오익 에스테르(10 g)의 용액에 촉매량(200 mg)으로 $SnCl_4$을 첨가한다. 반응 혼합물은 즉시 갈색으로 변하였다. 갈색 혼합물을 질소 하에 12시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 10% Na_2CO_3 용액으로 켄칭시켰다. 유기층을 물로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 농축시켜 갈색 고형물(6.8g)을 제조물로서 제조하였다. 이 제조물은 추가 정제없이 후속 단계에서 직접 사용된다.

[0106] 실시예 17

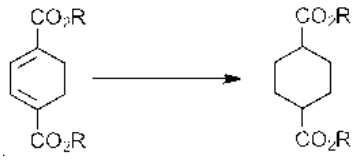
[0107] 디히드로테레프탈산(dihydroterephthalic acid)의 산화

[0108] 

[0109] 상기 실시예 16에서 제조된 고리화 반응 제조물을 THF 60ml에 용해시켰다. 10% Rh/C(10mg)의 촉매량들 반응물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 고압 수소화 반응기로 옮긴다. 그 다음 고압에서 120 ℃로 가열한다. 반응 혼합물을 1시간마다 제조물 형성을 분석하였다. 반응은 120 ℃에서 6시간 후에 완료된다. 반응 혼합물을 여과하여 Rh/C를 제거하고 증발시켜 THF를 제거하여 테레프탈산 에스테르를 두터운 페이스트로 제조한다.

[0110] 실시예 18

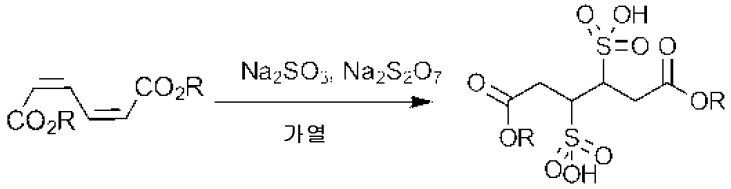
[0111] 수소화 반응(Hydrogenation reaction)

[0112] 

[0113] 상기 실시예 16에서 제조된 고리화 반응 제조물을 THF 60ml에 용해시켰다. 5% Pd/C(20 mg)의 촉매량을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 고압 수소화 반응기로 옮긴다. 반응 혼합물을 20 psi 수소 압력까지 수소 기체로 진공 치환시켰다. 반응 혼합물을 80 ℃로 가열하고 그 온도에서 1시간 동안 방치하였다. 반응은 80 ℃에서 1시간 후에 완료된다. 반응 혼합물을 여과하여 Pd/C를 제거하고 증발시켜 THF를 제거하여 시클로헥산 디카르복실 에스테르를 두터운 페이스트로 제조한다.

[0114] 실시예 19

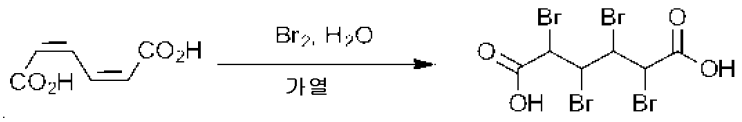
[0115] 3,4 디설포헥산디오인산(3,4 disulfohexanedioic acid)의 합성

[0116] 

[0117] 60ml의 증류수 내에 10g의 뮤콘산을 현탁시킨 후에 24g의 아황산 나트륨 및 6g의 나트륨 티오 황산염을 첨가하였다. 현탁액을 즉시 용해시켜 맑은 용액을 형성하였다. 균질 용액을 80 ℃로 가열하고 그 온도에서 36시간 이상 방치하였다. 반응 혼합물을 출발 물질 소비에 대해 HPLC로 분석하였다. 30시간 만에 완전한 소비가 관찰된다. 반응 혼합물을 농축 건조시키고, 에탄올에 용해시키고 농축된 HCl을 첨가하였다. 침전된 NaCl 염을 여과하고 에탄올/물 혼합물을 증발 건조시켜 순수한 3,4 디설포헥산디오인산을 수득하였다. 제조된 제조물은 후속의 중합 반응에 직접 사용된다.

[0118] 실시예 20

[0119] 2,3,4,5-테트라브로모헥산디오인산(2,3,4,5 tetrabromohexanedioic acid)의 합성

[0120] 

[0121] 증류수 50ml내에 뮤콘산 10g을 현탁시킨 후 90 ℃로 가열하였다. 현탁액이 투명한 균일 용액으로 변했다. 16 ml 브롬 용액을 뜨거운 반응 혼합물에 점적으로 첨가하였다. 반응 혼합물은 짙은 붉은 색으로 변하고 붉은 색의 2,3,4,5 테트라브로모헥산디오인산 고형물을 나타내기 시작했다. 반응은 브롬 및 뮤콘산이 모두 소비될 때까지 계속되었다. 고온의 반응 혼합물을 고온 여과하여 수 중에 불순물을 남겼다. 담황색 2,3,4,5 테트라브로모헥산디오인산을 열수로 세척하고 진공 오븐에서 8시간 동안 건조시켜 18g의 순수한 2,3,4,5 테트라브로모헥산디오인산을 제공하였다. 제조된 제조물은 중합 반응에서의 추가 사용에 적합하다.

[0122] 참고 문헌

[0123] 모든 참고 문헌을 독자의 편의를 위해 열거하였다. 각각의 참고 문헌은 그 전체 내에 참고로 병기한다.

[0124] 미국 특허 제3,429,949호

[0125] 미국 특허 제3,497,479호

[0126] 미국 특허 제3,562,209호

[0127] 미국 특허 제3,615,434호

[0128] 미국 특허 제3,671,572호

[0129] 미국 특허 제3,919,142호

[0130] 미국 특허 제3,914,195호

[0131] 미국 특허 제4,031,136호

[0132] 미국 특허 제4,393,196호

[0133] 미국 특허 제4,401,795호

[0134] 미국 특허 제4,461,887호

[0135] 미국 특허 제4,480,034호

[0136] 미국 특허 제4,535,059호

[0137] 미국 특허 제4,588,688호

[0138] 미국 특허 제4,608,338호

[0139] 미국 특허 제4,661,588호

[0140] 미국 특허 제4,681,852호

[0141] 미국 특허 제4,753,883호

[0142] 미국 특허 제4,833,078호

[0143] 미국 특허 제4,968,612호

[0144] 미국 특허 제5,168,056호

[0145] 미국 특허 제5,272,073호

[0146] 미국 특허 제5,487,987호

[0147] 미국 특허 제5,616,496호

[0148] 미국 특허 제6,600,077호

[0149] 미국 특허 제6,180,373호

[0150] 미국 특허 제6,210,937호

[0151] 미국 특허 제6,472,169호

[0152] 미국 특허 제6,613,552호

[0153] 미국 특허 제6,962,794호

[0154] 미국 특허 제7,244,593호

[0155] 미국 특허 제7,388,064호

[0156] 미국 특허 제7,638,312호

[0157] 미국 특허 제7,790,431호

[0158] 미국 특허 제7,880,030호

[0159] 미국 특허 제8,367,858호

[0160] 미국 특허 제8,367,859호

[0161] 미국 특허 제8,415,496호

[0162] 미국 특허 제8,426,639호

[0163] 미국 특허 제8,742,060호

[0164] 미국 특허 제8,809,583호

[0165] 미국 특허 제8,829,237호

[0166] 미국 특허 제8,895,779호

[0167] 미국 특허 제8946,472호

[0168] 미국 특허 출원 공보 US2009/0191610

[0169] 미국 특허 출원 공보 US 2010/0314243 A

[0170] 미국 특허 출원 공보 US 2011/0288263 A1

[0171] 미국 특허 출원 공보 US 2013/0085255 A1

[0172] 미국 특허 출원 공보 US 2013/0085747 A1

[0173] 미국 특허 출원 공보 US 2014/0171614 A1

[0174] 미국 특허 출원 공보 US 2015/0225329 A1

[0175] 미국 특허 출원 공보 US 2014/0171614 A1

[0176] 미국 특허 출원 공보 US 2014/0228595 A1

[0177] 미국 특허 출원 공보 US 20140302573 A1

[0178] 미국 특허 출원 공보 US 2015/0203880

[0179] 유럽 특허 출원 제86300748.0호

[0180] 국제 특허 출원 공보 WO 90/10654

[0181] 국제 특허 출원 공보 WO 2011/017560

[0182] 국제 특허 출원 공보 WO 2011/085311

[0183] 국제 특허 출원 공개 번호 WO 2011/123154

[0184] 국제 특허 출원 공보 WO 2013/085747

[0185] 국제 특허 출원 공보 WO 2013/109865

[0186] 국제 특허 출원 공보 WO 2013/116244

[0187] 국제 특허 출원 공보 WO 2014/047407

[0188] 국제 특허 출원 공보 WO 2014/102280

[0189] 국제 특허 출원 공보 WO 2015/069847

[0190] 국제 특허 출원 공보 WO 2015/086827

[0191] Averesch, N. J. H. 및 Kromer, J. O. (2014)가 S. cerevisiae and *E. coli*. *Metabol. Engineer. Comm.* 1, 19-28에 발표한 “뮤콘산 제조를 위한 균주 구성 전략 조정(Tailoring strain construction strategies for muconic acid production)”

[0192] Chiba, T., Okimoto, M., Nagai, H. and Takata, Y. (1983)가 Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 719-723에 발표한 “라니 니켈을 이용한 전기 촉매 환원(Electrocatalytic reduction using raney nicke)”

[0193] Choi, W.J., Lee, E.Y., Cho, M.H., Choi, C.Y. (1997)가 a cell-recycle bioreactor. J. Fermentation and Bioengineering. 84, 70-76에 발표한 “세포 재생 바이오리액터에서 시스, 시스-뮤콘산염의 증강된 제조(Enhanced production of cis, cis-muconate in a cell-recycle bioreactor)”

[0194] Curran, K. A., Leavitt, J. M., Karim, A. S. 및 Alper, H. S.(2012)가 Metabol. Engineer. 15, 55-66에 발표한 “Saccharomyces cerevisiae에서 뮤콘산 제조의 대사 공학(Metabolic engineering of muconic acid production in Saccharomyces cerevisiae)”

[0195] Kaneko, A., Ishii, Y., Kirimura, K.(2011)가 Chem. Lett. 40, 381-38에 발표한 “3수용액 중 카테콜로부터의 시스, 시스-뮤콘산의 생촉매에 의한 고 수율 제조(High-yield production of cis, cis-muconic acid from catechol in aqueous solution by biocatalyst)"

[0196] Matsumoto, A.(2003)가 Polymer J. 35, 93-121에 발표한 “재료 설계를 위한 결정 공학에 기초한 중합체 구조 제어(Polymer structure control based on crystal engineering for materials design)”

[0197] Matsumoto, A., Fujioka, D. and Kunisue, T.(2003)가 Polymer J. 35, 652-661에 발표한 “층 중합체 결정 내로의 불포화 아민의 유기 인터카레이션 및 제한된 중간층에서 게스트 분자의 고체상 광 반응성(Organic intercalation of unsaturated amiines into layeres polymer crystals and solid-state photoreactivity of the guest molecules in constrained interlayers)”

[0198] Mizuno, S., Yoshikawa, N., Seki, M., Mikawa, T., Imada, Y.(1988)가 Appl Microbiol Biotechnol. 28, 20-25에 발표한 “벤조산으로부터 시스, 시스-뮤콘산의 미생물 제조(Microbial production of cis, cis- muconic acid from benzoic acid)”

[0199] Niu, W., Draths, K. M., and Frost, J. W.(2002)가 Biotechnol Prog 18, 201-211에 발표한 “애디프산의 무벤젠 합성(Benzene-free synthesis of adipic acid)”

[0200] Odani, T. 및 Matsumoto, A.(2002)가 Polymer J. 34, 841-846에 발표한 “층이 형성된 중합체 결정체의 무용매 합성(Solvent-free synthesis of layered polymer crystals)”

[0201] Perez-Pantoja, D., De la Iglesia, R., Pieper, D. H., and Gonzalez, B. (2008)가 JMP134, FEMS Microbiol Rev 32, 736-794에 발표한 “놀라운 오염 물질 분해 박테리아의 유전체로부터 방향족 화합물 분해의 대사 재구성(Metabolic reconstruction of aromatic compounds degradation from the genome of the amazing pollutant-degrading bacterium Cupriavidus necator)”

[0202] Perez-Pantoja, D., Donoso, R., Agullo, L., Cordova, M., Seeger, M., Pieper, D. H., and Gonzalez, B. (2011)가 Burkholderiales, Environ Microbiol에 발표한 “방향족 화합물의 생분해 가능성에 대한 게놈 분석(Genomic analysis of the potential for aromatic compounds biodegradation)”

[0203] Sun, X., Lin, Y., Huang, Q., Yuan, Q. and Yan, Y. (2013)가 *App. Environ. Micorbiol.* 79, 4024-4030.에 발표한 “안트라 닐 레이트 (anthranilate)를 통한 트립토판 생합성 션트 (shunting trypsophan biosynthesis)에 의한 새로운 뮤콘 산 생합 접근법(A novel muconic acid biosynthesis approach by shunting tryptophan biosynthesis via anthranilate)”

[0204] Weber, C., Bruckner, C., Weinreb, S., Lehr, C., Essl, C. and Bole, E. (2012)가 App Environ Microbiol. 78, 8421-8430에 발표한 “사카로마이세스 세레비시 애 에 의한 재생 가능한 사료로부터 cis, cis-뮤콘산 및 그 방향족 전구체인 카테콜 과 프로테오카테쿠인산의 생합성(Biosynthesis of cis, cis-muconic acid and its aromatic precursors catechol and proteocatechuic acid, from renewable feedstocks by Saccharomyces cerevisiae)”

[0205] Weber, C., Bruckner, C., Weinreb, S., Lehr, C., Essl, C. and Bole, E. (2012)가 *App Environ Microbiol. 78,* 8421-8430에서 발표한 "뮤콘산의 생물공학적 생산: 현재 상태 및 향후 전망 (Biotechnological produciton of muconic acid: current status and future prospepcts)"

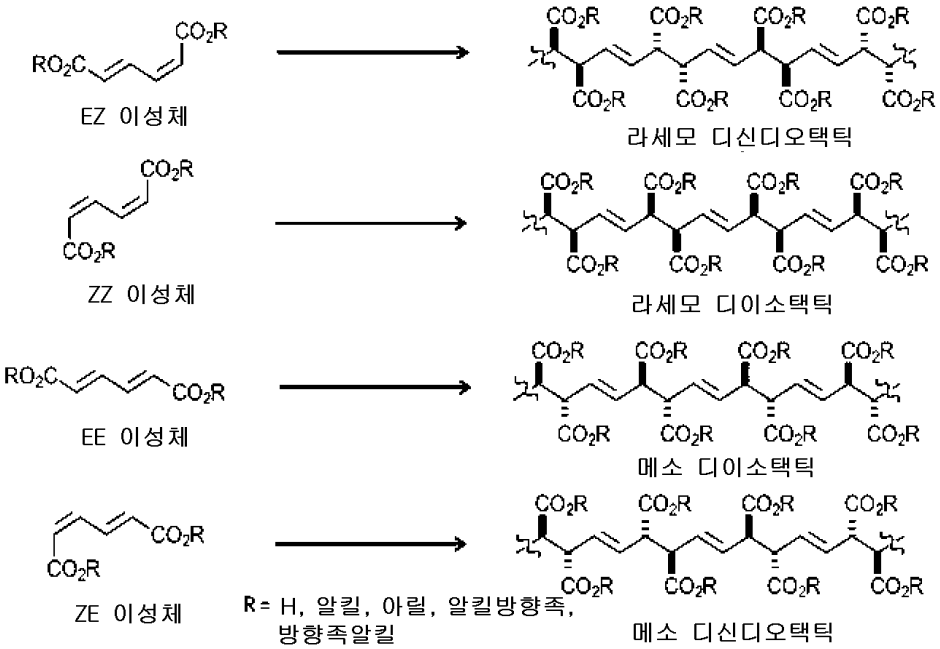
[0206] Yoshikawa, N., Mizuno, S., Ohta, K., and Suzuki, M. (1990)가 *J. Biotechnol.* 14, 203-210에 발표한 “cis, cis-뮤콘산의 미생물 제조(Microbial production of cis, cis-muconic acid)”

[0207] Zhang, H., Li, Z., Pereira, B. and Stephanopoulos (2015)가 *Microb. Cell Fact.* 14, 134- 143에 발표한 “글리세롤로부터 뮤콘산 제조를 위한 익스. 콜리-익스. 콜리 공동 배양 설계(Engineering *E. coli-E.coli* cocultures for producitn of muconic acid from glycerol)”

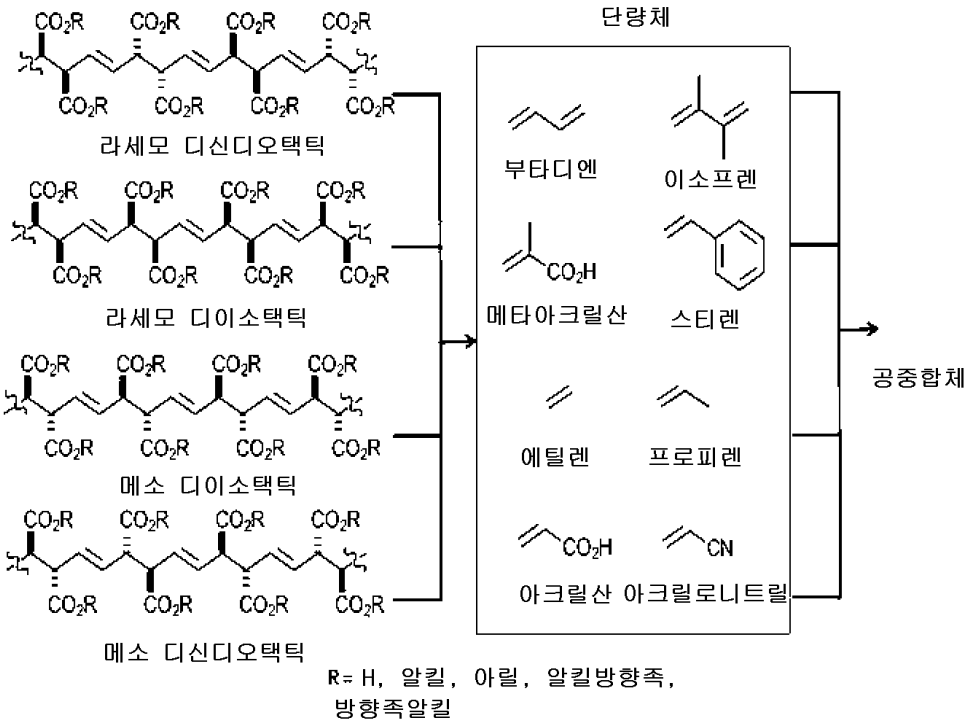
[0208] Zhang, H., Pereira, B., Li, Z. and Stephanopoulos (2015)가 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 8266-8271에 발표한 “생화학 제품 제조를 위한 익스체리치아 콜리 공동 배양 시스템 설계(Engineering Excherichia coli coculture system for the production of biochemical products)

도면

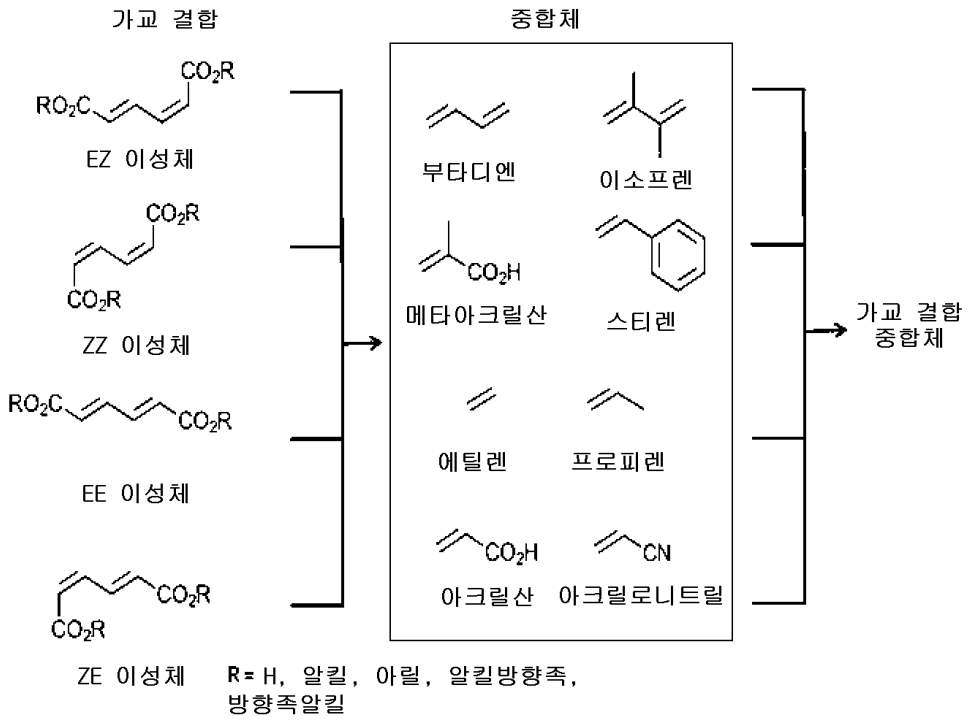
도면1


EZ 이성체
라세모 디신디오택틱
ZZ 이성체
라세모 디이소택틱
EE 이성체
메소 디이소택틱
ZE 이성체
메소 디신디오택틱
R= H, 알킬, 아릴, 알킬방향족, 방향족알킬

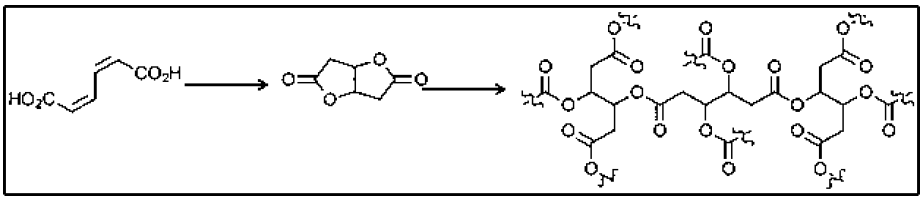
도면2


단량체
라세모 디신디오택틱
라세모 디이소택틱
메소 디이소택틱
메소 디신디오택틱
부타디엔
이소프렌
메타아크릴산
스티렌
에틸렌
프로피렌
아크릴산 아크릴로니트릴
공중합체
R= H, 알킬, 아릴, 알킬방향족, 방향족알킬

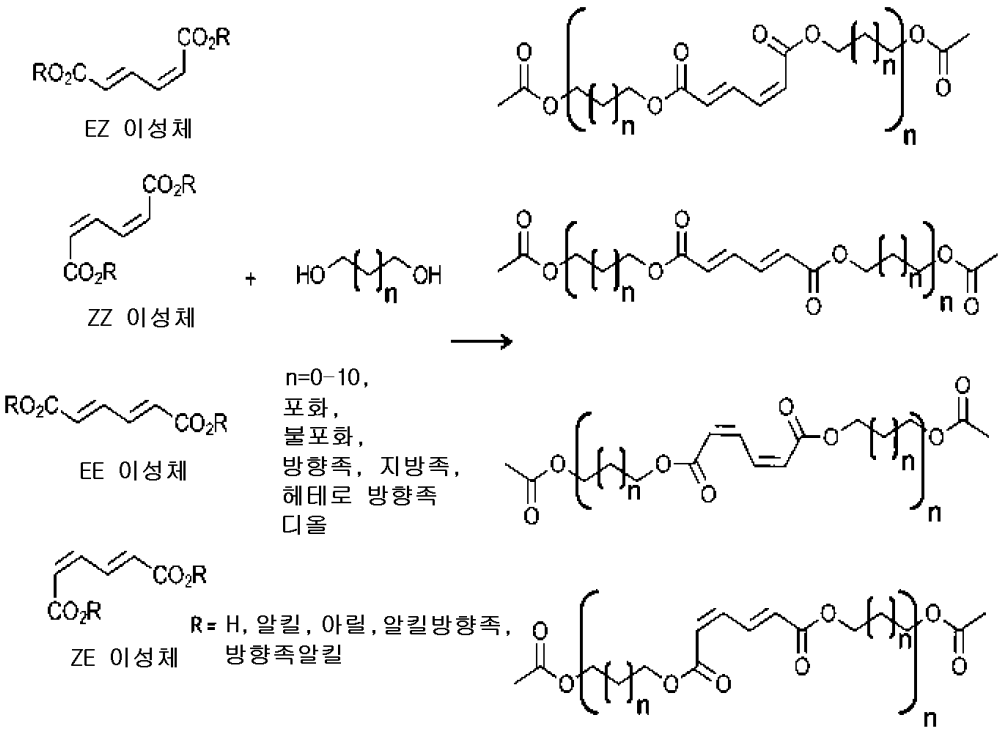
도면3


가교 결합
중합체
EZ 이성체
ZZ 이성체
EE 이성체
ZE 이성체
부타디엔
이소프렌
메타아크릴산
스티렌
에틸렌
프로피렌
아크릴산
아크릴로니트릴
가교 결합
중합체
R = H, 알킬, 아릴, 알킬방향족, 방향족알킬

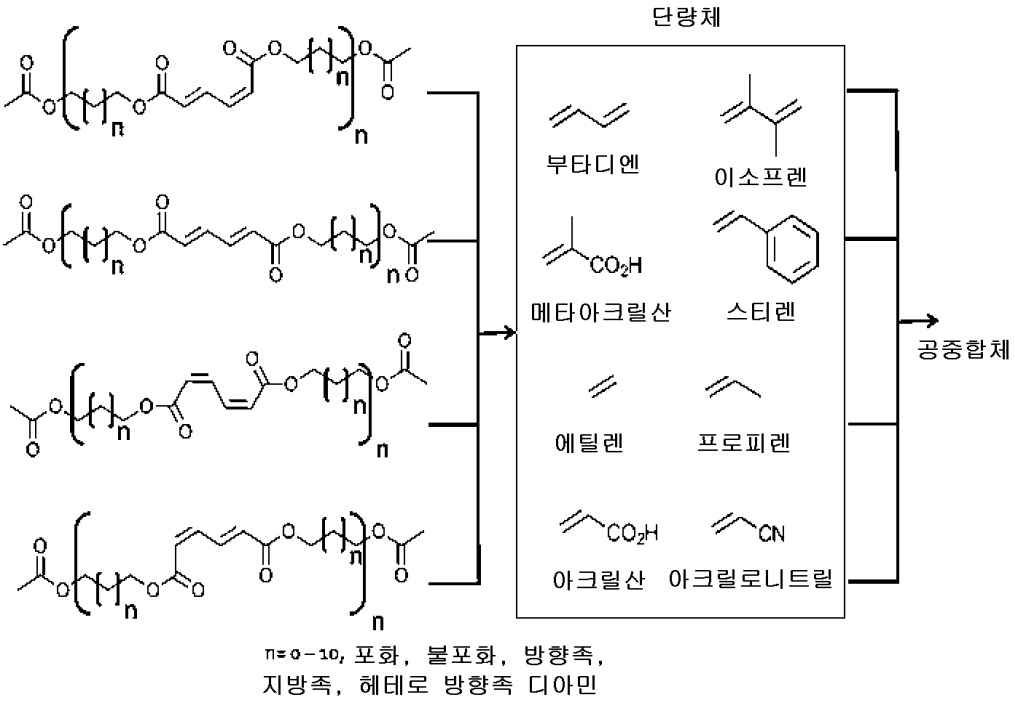
도면4



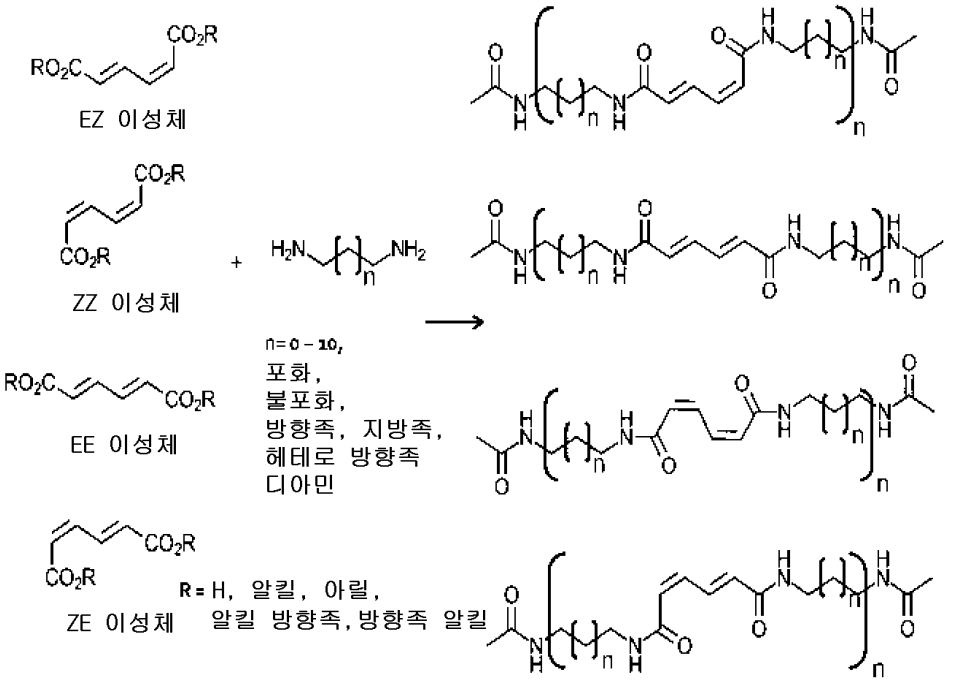
도면5


EZ 이성체
ZZ 이성체
EE 이성체
ZE 이성체
n=0-10,
포화,
불포화,
방향족, 지방족,
헤테로 방향족
디올
R= H, 알킬, 아릴, 알킬방향족,
방향족알킬

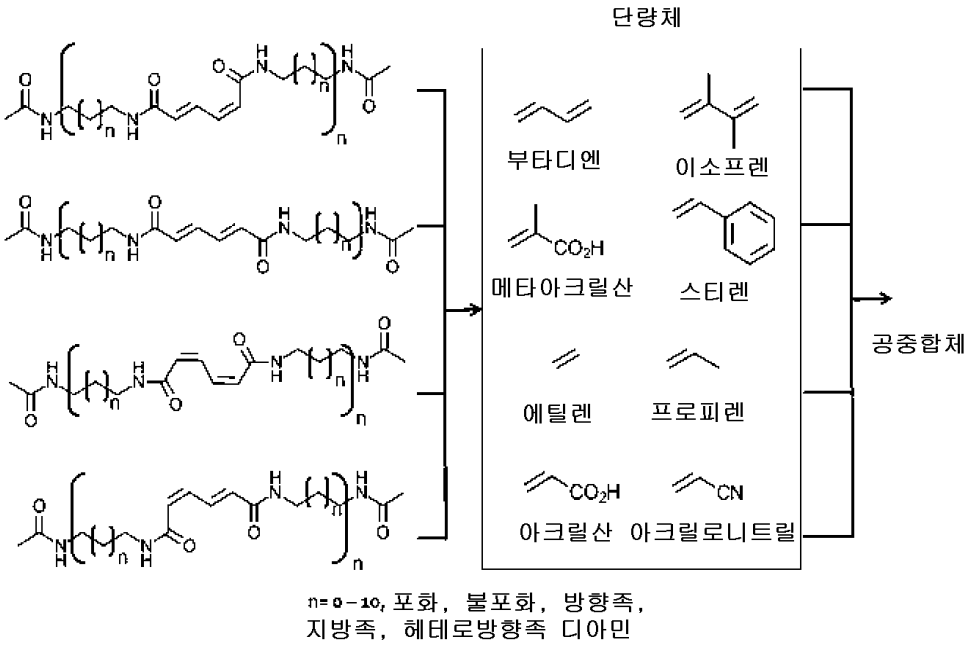
도면6


단량체
부타디엔
이소프렌
메타아크릴산
스티렌
에틸렌
프로피렌
아크릴산
아크릴로니트릴
공중합체
n=0-10, 포화, 불포화, 방향족,
지방족, 헤테로 방향족 디아민

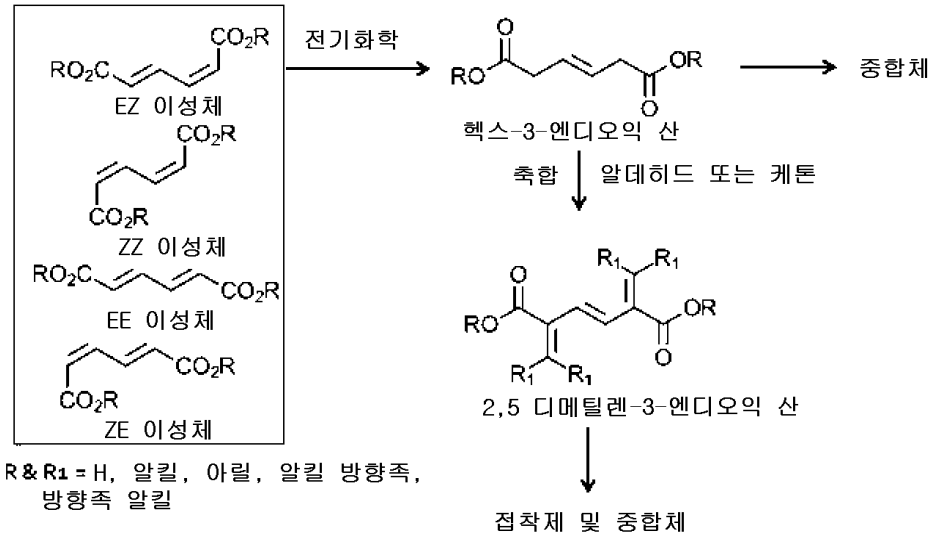
도면7


EZ 이성체
ZZ 이성체
EE 이성체
ZE 이성체
n=0-10,
포화,
불포화,
방향족, 지방족,
헤테로 방향족
디아민
R=H, 알킬, 아릴,
알킬 방향족, 방향족 알킬

도면8

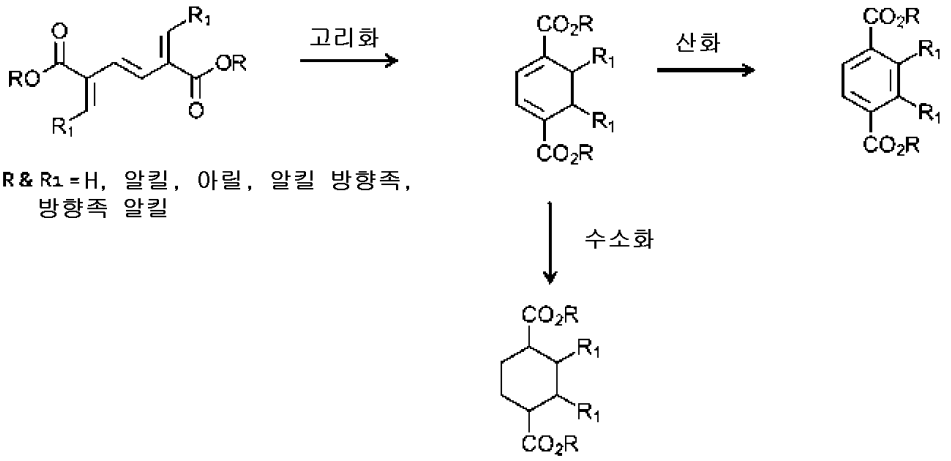

단량체
부타디엔
이소프렌
메타아크릴산
스티렌
에틸렌
프로피렌
아크릴산
아크릴로니트릴
공중합체
n=0-10, 포화, 불포화, 방향족,
지방족, 헤테로방향족 디아민

도면9



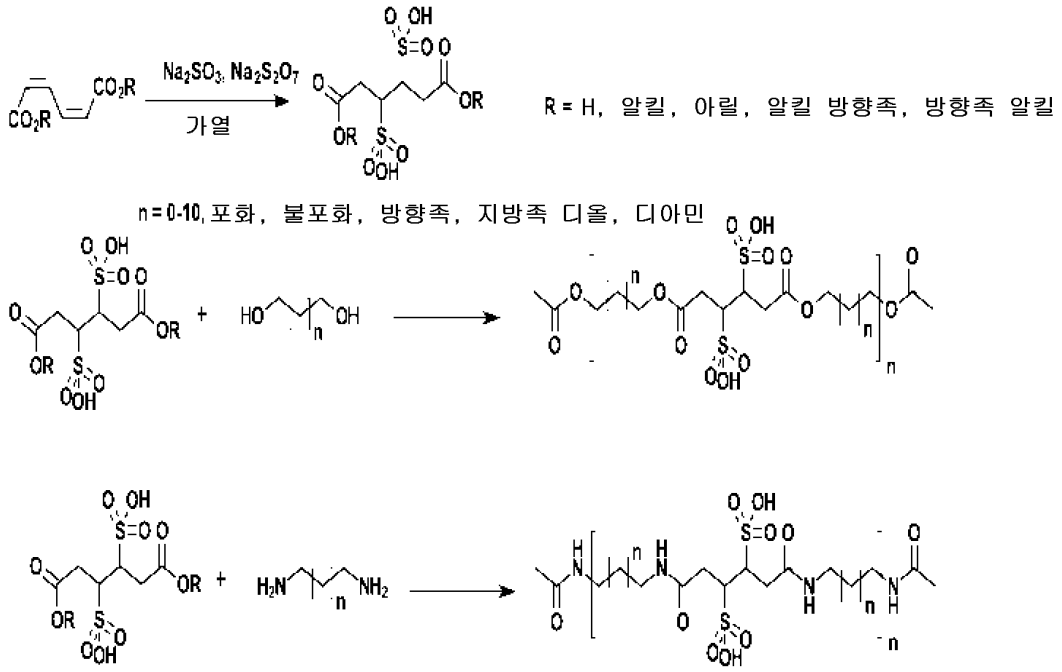
R & R1 = H, 알킬, 아릴, 알킬 방향족, 방향족 알킬

도면10

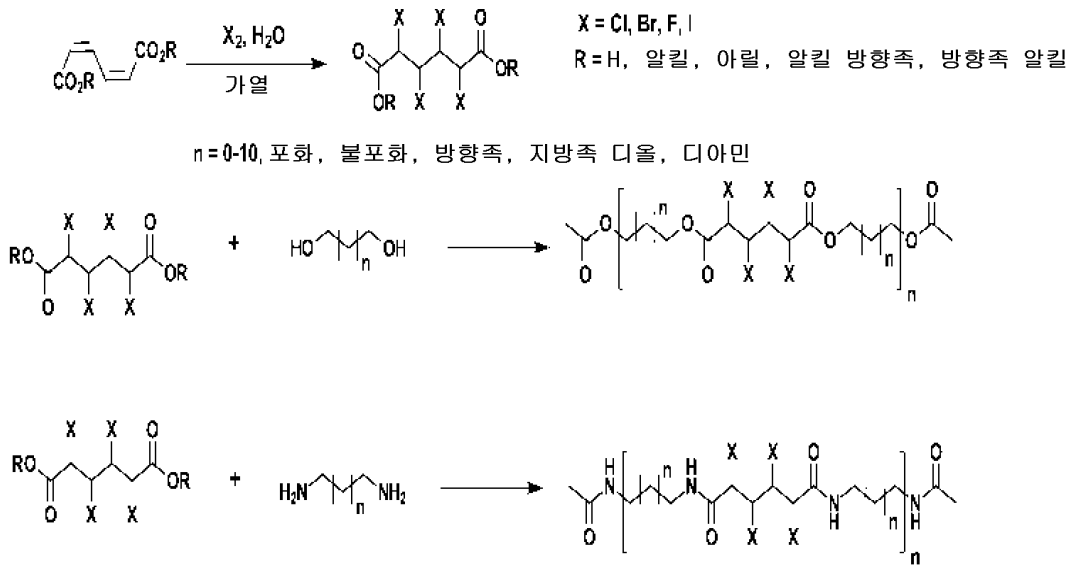


R & R1 = H, 알킬, 아릴, 알킬 방향족, 방향족 알킬

도면11


Na2SO3, Na2S2O7
가열
R = H, 알킬, 아릴, 알킬 방향족, 방향족 알킬
n = 0-10, 포화, 불포화, 방향족, 지방족 디올, 디아민

도면12


X2, H2O
가열
X = Cl, Br, F, I
R = H, 알킬, 아릴, 알킬 방향족, 방향족 알킬
n = 0-10, 포화, 불포화, 방향족, 지방족 디올, 디아민