



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월16일
(11) 등록번호 10-1105044
(24) 등록일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.

C08G 65/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7020966

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년05월05일

심사청구일자 2009년05월04일

(85) 번역문제출일자 2005년11월04일

(65) 공개번호 10-2006-0006959

(43) 공개일자 2006년01월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/014041

(87) 국제공개번호 WO 2004/101469

국제공개일자 2004년11월25일

(30) 우선권주장

10/634,611 2003년08월05일 미국(US)

60/468,228 2003년05월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2001044150 A2*

WO2001044348 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마켓 스트리트 1007

(72) 발명자

순카라, 해리, 베이부

미국 19707 데라웨어주 호케신 프리체 코트 3

웅, 호워드, 청-호

캐나다 케이7엠 4티1 온타리오 킹스톤 노팅힐 애
비뉴 896

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김장강

(54) 생화학적으로 유도된 1,3-프로판디올로부터의 고 품질을 갖는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜

(57) 요약

1,3-프로판디올을 적당한 중합 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 제조 방법에 있어서, 1,3-프로판디올이 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 약 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물을 포함하는 방법이 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

1,3-프로판디올을 적당한 중합 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 제조 방법에 있어서, 1,3-프로판디올이 접촉 전에 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물 및 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물을 포함하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 75 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 생화학적으로 유도된 1,3-프로판디올을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 재생가능한 생물학적 원을 이용하는 발효 공정으로부터 유도되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 10 APHA 미만의 색가를 가지는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 50 APHA 미만의 색상을 가지는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 250 내지 5000의 분자량을 가지는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜이 1,3-프로판디올과 1종 이상의 다른 C_2 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 디올의 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 1,3-프로판디올이 6.0 내지 7.5의 50/50 pH를 가지는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

1,3-프로판디올 및 중합 촉매를 공급하고, 1,3-프로판디올을 중합 촉매를 사용하여 중합시켜 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 형성함으로써 제조되며, 이때 1,3-프로판디올은 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물, 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물 및 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 포함하는 것인 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

[0001] 우선권

[0002] 본 출원은 본원에 모두 참고로 인용되는, 2003년 5월 6일에 출원된 미국 특허 가출원 일련번호 제60/468,228호, 및 2003년 8월 5일에 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제10/634,611호를 우선권으로 주장한다.

기술분야

[0003] 본 발명은 바람직하게 재생가능한 생물학적 원으로부터 취득된, 1,3-프로판디올을 이용함으로써 우수한 품질, 특히 색상 및 관능성을 가지는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 호모- 및 코폴리에테르를 제조하는 것을 포함한다.

배경기술

[0004] 1,3-프로판디올(이하 "PDO"로도 칭해짐)은 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 시클릭 화합물을 비롯한 다양한 중합체들의 제조에 유용한 단량체이다. 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜(이하 "PO3G"로 칭해짐)의 호모 및 코폴리에테르는 그러한 중합체의 예들이다. 그 중합체는 궁극적으로 섬유, 필름 등을 비롯한 각종 용도들에 사용된다.

[0005] 1,3-프로판디올을 발생시키는 화학적 경로들이 공지되어 있다. 예를 들어, 1,3-프로판디올은,

[0006] 1. 포스핀, 물, 일산화탄소, 수소 및 산의 존재 하에 촉매를 통해 에틸렌 산화물("히드포포르밀화 경로");

[0007] 2. 아크롤레인의 촉매적 용액 상 수소화, 및 후속의 환원("아크롤레인 경로")으로부터 제조될 수 있다.

[0008] 1,3-프로판디올로의 상기 두 합성 경로는 3-히드록시프로피온알데히드(이하 "HPA"로도 칭해짐)의 중간체 합성을 포함한다. HPA는 최종 촉매적 수소화 단계에서 PDO로 환원된다. 후속의 최종 정제는 진공 증류를 비롯한 수개 공정들을 포함한다.

[0009] 생물학적이고 재생가능한 자원, 예컨대 옥수수 공급원료로부터 생성된 공급원료를 이용하는, 1,3-프로판디올로의 생화학적 경로가 기재되었다. 그러한 PDO는 이하 "생화학적 PDO"로 칭해진다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판디올로 전환시킬 수 있는 세균 변종이, 예컨대 중 클레브시엘라(*Klebsiella*), 시트로박터(*Citrobacter*), 클로스트리듐(*Clostridium*) 및 락토바실러스(*Lactobacillus*)에서 발견된다. 그 기술은 본원에 모두 참고로 인용되는 수개 특허들, 예컨대 미국 특허 제5,633,362호, 제5,686,276호, 가장 최근에서는 제5,821,092호에 개시되어 있다. 미국 특허 제5,821,092호에서, Nagarajan 등은 특허 재조합 유기체를 이용하는, 글리세롤로부터 1,3-프로판디올의 생물학적 제조 방법을 개시한다. 그 방법은 1,2-프로판디올에 대한 특이성을 갖는 이중성

pdu 디올 탈수효소 유전자로 형질전환된 *E. coli* 세균을 포함한다. 형질전환된 *E. coli*를 탄소원으로 글리세롤의 존재 하에 성장시키고, 1,3-프로판디올을 성장 배지로부터 분리한다. 세균 및 효모 모두는 글루코스(예컨대, 옥수수당) 또는 기타 탄수화물을 글리세롤로 전환시킬 수 있으므로, 이 발명의 방법은 폴리에스테르, 폴리에테르 및 기타 중합체의 제조에 유용한 신속하고 저렴하며 환경적으로 신뢰할 수 있는 1,3-프로판디올 단량체 원을 제공하였다.

[0010] 원하는 생성물(예컨대, 효소)로부터 착색되고 방향성인 성분을 분리함으로써 정제된 제제를 수득하기 위해, 1980년대 초부터 (예컨대, 1,2-프로필렌 글리콜, 및 카르복실레이트 또는 기타 물질을 이용한) 석출을 사용하여 왔다. 발효조 액으로부터 고분자량 구성성분을 석출한 후, 이 성분들을 환원제로 표백하는 것(DE3917645)이 알려져 있다. 별법으로, 잔류 화합물의 제거를 위한 마이크로여과 및 후속의 나노여과가, 또한 분리 크기를 초과하는 고분자량의 물질을 저지하는데 유용한 것(EP657529)으로 밝혀졌다. 그러나, 나노여과 막은 급속히 막히며 매우 고가일 수 있다.

[0011] PDO에 존재하는 색상 전구체를 제거하기 위해 종래 기술에서 각종 처리 방법들이 개시되었으나, 그 방법들은 번거롭고, 고가이며, 중합체의 비용을 증가시킨다. 예를 들어, Kelsey의 미국 특허 제5,527,973호는 저 색상 폴리에스테르의 출발 물질로서 사용될 수 있는 정제된 1,3-프로판디올을 제공하기 위한 방법을 개시한다. 그 방법은 큰 장비의 사용, 및 생성물로부터 제거하기 어려운 다량의 물로 희석해야 하는 필요성을 비롯한 여러 결점들을 가진다. Sunkara 등의 미국 특허 제6,235,948호는, 바람직하게 이중 산 촉매, 예컨대 과불화 이온 교환 중합체와 함께 예열시켜 1,3-프로판디올로부터 색상-형성 불순물을 제거하기 위한 방법을 개시한다. 촉매를 여과 제거한 후, 1,3-프로판디올을, 바람직하게 진공 증류에 의해 분리한다. 정제된 디올로부터 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조는 30 내지 40의 APHA 값을 제공하였으나, 중합체의 분자량은 보고되지 않았다.

[0012] 폴리알킬렌 에테르 글리콜은 일반적으로 상응하는 알킬렌 글리콜로부터 물의 산-촉매화 제거, 또는 알킬렌 산화물의 산-촉매화 개환에 의해 제조된다. 예를 들어, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 가용성 산 촉매를 이용하는 옥세탄의 개환 중합 또는 1,3-프로판디올의 탈수에 의해 제조될 수 있다. 황산 촉매를 이용하는, 글리콜로부터 P03G의 제조 방법이 본원에 모두 참고로 인용되는 미국 특허 출원 공보 제2002/0007043호 A1 및 제2002/0010374호 A1에 모두 충분히 기재되어 있다. 그 방법에 의해 제조된 폴리에테르 글리콜은 당업계에 공지된 방법에 의해 정제된다. 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 정제 방법은 통상적으로 (1) 중합 동안 형성된 산 에스테르를 가수분해하는 가수분해 단계, (2) 산 촉매, 미반응 단량체, 저분자량 선형 올리고머 및 시클릭 에테르의 올리고머를 제거하는 물 추출 단계, (3) 존재하는 잔류 산을 중화하고 석출시키기 위한, 통상적으로 수산화칼슘의 슬러리를 이용하는 염기 처리, 및 (4) 잔류수 및 고체를 제거하기 위한 중합체의 건조 및 여과를 포함한다.

[0013] 1,3-프로판디올의 산 촉매화 중축합으로부터 생성된 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 품질 문제가 있으며, 특히 색상이 산업상 허용되지 않음이 공지되어 있다. 그 중합체 품질은 일반적으로 원료인 PDO의 품질에 달려있다. 원료 외에, 중합 공정 조건 및 중합체의 안정성이 또한 어느 정도 변색의 원인이 될 수 있다. 특히, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 경우, 폴리에테르 디올은 밝은 색상을 가지는 경향이 있으며, 이는 많은 최종 용도들에서 바람직하지 못한 성질이다. 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜은 특히 승온에서 산소 또는 공기와의 접촉에 의해 쉽게 변색되므로, 중합은 질소 대기 하에 수행되고, 폴리에테르 디올은 불활성 기체의 존재 하에 저장된다. 추가 예방 조치로서, 낮은 농도의 적당한 산화방지제가 첨가된다. 폴리에테르 g 당 약 100 내지 500 μg 의 농도의 부틸화 히드록시톨루엔(BHT, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀)이 바람직하다.

[0014] 또한, 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 색상을 감소시키기 위한 시도들이 이루어져 왔으나, 크게 성공하지 못했다. 예를 들어, Morris 등의 미국 특허 제2,520,733호는 산 촉매의 존재 하에 PDO의 중합으로부터 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 고유 변색 경향을 언급한다. 폴리트리메틸렌 글리콜의 색상을 개선하지 못한 수많은 그들의 시도 방법들은 활성탄, 활성 알루미늄, 실리카 겔, 침출(percolation) 단독, 및 수소화 단독의 사용을 포함하였다. 결과적으로, 그들은 산 촉매(2.5 내지 6 중량%)의 존재 하에 약 175°C 내지 200°C의 온도에서 1,3-프로판디올로부터 제조된 폴리올을 정제하기 위한 방법을 개발하였다. 이 정제 공정은 풀러토(Fuller's earth)를 통한 중합체의 침출, 및 후속의 수소화를 포함한다. 이 광대한 정제 공정은 색상이 연황색인 최종 생성물을 생성시키는데, 사실상 이 절차는 색상이 단지 8 가드너 색상, 300 초과의 APHA 값에 상응하는 품질로 감소되어 현 요건에 전반적으로 부적당한 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜(거기에서, 실시예 XI)을 생성하였다.

[0015] Mason의 미국 특허 제3,326,985호는 보다 낮은 분자량의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 질소 하에 진공 스트리핑함으로써 개선된 색상을 갖는, 분자량이 1200 내지 1400 범위인 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜의 제조 절차

를 개시한다. 그러나, 색상 수준은 정량화되지 않고, 상기 요건에 도달하지 않았다.

[0016] 발명의 개요

[0017] 1,3-프로판디올을 적당한 중합 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 제조 방법에 있어서, 1,3-프로판디올이 접촉 전에 1,3-프로판디올의 중량에 대해 약 10 $\mu\text{g/g}$ [마이크로그램/그램] 이하의 과산화물 화합물을 포함하는 방법이 개시된다. 바람직하게, 1,3-프로판디올은 PDO의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물을 포함한다. 또한, 바람직하게, 1,3-프로판디올은 PDO의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 포함한다.

발명의 상세한 설명

[0018] 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비 등은 중량 기준이다. 상표는 대문자로 표시된다.

[0019] 또한, 양, 농도, 또는 기타 값 또는 파라미터가 일정 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 하한값의 목록으로 제시될 경우, 이는 범위가 별도로 개시되었는지의 여부와 무관하게, 임의의 상한값 또는 바람직한 값 및 임의의 하한값 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위들을 구체적으로 개시하는 것으로 이해하도록 한다.

[0020] 본 발명은 1,3-프로판디올의 (산) 촉매화 중축합으로부터 우수한 품질의 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 것에 관한 것이다. 본 발명자들은 지금까지 석유화학적 경로를 통해 제조된 1,3-프로판디올의 품질이 고 품질 P03G 중합체를 제조하기에는 충분히 양호하지 않음을 밝혀내었다. 이는 불순물, 예를 들어 카르보닐 화합물 (예, 히드록시프로피온알데히드), 불특정 구조의 과산화물-형성 화합물, 일관능성 알코올(예컨대, 2-히드록시에틸-1,3-디옥산, 이하 "HED"), 및 pH 측정에 의해 검출가능한 산성 화합물의 존재에 기인한다. 일관능성 알코올은 중합 동안 사슬종결제로 작용하며, 중합체 관능성에 영향을 줄 수 있는 "사(dead) 말단부"로서 중합체 내에 혼입될 수 있다. 일관능성 알코올은 색상 형성에 기여하거나 기여하지 않을 수 있다. 그러나, 일반적으로 카르보닐 화합물은 빈번하게 색상체와 연관되고, 따라서 카르보닐수가 커질수록 색상이 더 짙어질 것임을 예상할 수 있다. PDO 내의 상기 불순물의 일부는 산 촉매화 중합 공정 중에 색상을 발생시킬 수 있다.

[0021] 한 측면에 따르면, 본 발명은 1,3-프로판디올을 적당한 중합 촉매와 접촉시켜 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 것을 포함하며, 여기에서 1,3-프로판디올은 접촉 전에 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 약 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물을 포함한다. 일반적으로, 알켄, 에테르 및 알릴 종은 과산화물을 형성시키는 경향이 있고, 형성된 과산화물은 시중 입수가 가능한 시험 스트립의 사용에 의해, 또는 당업계에 공지된 방식으로 요오드 적정법에 의해 측정될 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 1,3-프로판디올은 PDO의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물을 추가로 포함한다. 바람직하게, PDO는 PDO의 중량을 기준으로 약 75 $\mu\text{g/g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 $\mu\text{g/g}$ 이하, 가장 바람직하게는 약 25 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물을 포함한다. 카르보닐 화합물의 예시적 예는 3-히드록시프로피온알데히드 및 1,3-프로판디올의 반응으로부터 수득된 아세탈과 같은 아세탈형으로 존재하는 알데히드 및 히드록시프로피온알데히드이다. 카르보닐 함량은, 당업계에 공지된 방식으로 카르보닐 화합물을 디니트로페닐히드라조트로 전환시킨 후, UV 검출에 의해 측정된다.

[0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 1,3-프로판디올은 PDO의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 추가로 포함한다. 바람직하게, PDO는 PDO의 중량을 기준으로 약 75 $\mu\text{g/g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 $\mu\text{g/g}$ 이하, 가장 바람직하게는 약 25 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 포함한다. 일관능성 알코올 화합물의 예시적 예는 HED 및 3-히드록시테트라히드로피란이다.

[0024] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 1,3-프로판디올은 99.95 중량% 이상의 상기 디올을 함유한다. 즉, 1,3-프로판디올의 순도는 99.95% 이상이다.

[0025] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 1,3-프로판디올과 동일 중량의 증류수의 블렌드는 6.0 내지 7.5, 바람직하게 6.0 내지 7.0의 pH("50/50 pH")를 가진다.

[0026] 다른 측면에 따르면, 본 발명은 생화학적으로 유도된 1,3-프로판디올을 적당한 중합 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 제조 방법에 있어서, 1,3-프로판디올은 6.0 내지 7.5의 50/50 pH를 가지고, PDO의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물, 약 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물 및 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 포함하는 방법을 제공한다.

- [0027] 본 발명자들은 적은 양의 불순물, 특히 본원에 특정된 한계 미만의 불순물을 함유한 원료로 출발하면, PDO 및 P03G를 후처리해야 하는 필요성이 감소되거나 제거된다는 것을 밝혀내었다. 바람직하게, PDO는 생화학적 PDO (생화학적으로 유도됨)이다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 PDO는 상기와 같은 생물학적인 재생가능한 자원으로부터 유도된다. 즉, PDO는 발효 공정으로부터 혹은 옥수수 공급원료로부터 제조된다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 조성물은 생화학적으로 유도된 1,3-프로판디올을 포함하고, 여기에서 1,3-프로판디올은 1,3-프로판디올의 중량을 기준으로 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 카르보닐 화합물, 약 10 $\mu\text{g/g}$ 이하의 과산화물 화합물 및 약 100 $\mu\text{g/g}$ 이하의 일관능성 알코올 화합물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜은 생화학적으로 유도된 1,3-프로판디올의 중합으로부터 유도된다.
- [0029] 바람직하게, 본 발명에 따라 사용되는 1,3-프로판디올은 약 10 APHA 미만의 색가(color value)를 가진다. 더욱 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 1,3-프로판디올은 약 5 APHA 미만의 색가를 가진다. APHA 색상 측정은 하기 시험 방법 1에 기재되어 있다.
- [0030] 한 간단한 절차는, P03G 제조를 위해 시간소모적 절차를 사용하지 않으면서 P03G 제조를 위한 PDO 품질을 확인하기 위한 신속한 방법을 제공한다. 그 절차는 P03G에서 색상 형성을 유발하는 PDO 내의 불순물이 가속화 산가열 시험(AAHT, 시험 방법 6)의 온화한 조건 하에 급속히 자신을 드러낸다는 사실에 의존한다. AAHT 절차는 농축 황산(PDO를 기준으로 1 중량%)을 이용하는 짧은 가열 단계를 포함한다. 가열 시간은 170°C에서 10분이다. 이에 따라, AAHT 절차는 색상 전구체를 색상 물질로 전환시키나, 유의한 폴리에테르 글리콜 형성은 일어나지 않는다. 바람직하게, PDO는 AAHT 후에 약 15 APHA 미만의 색가를 가진다. 더욱 바람직하게는, PDO는 AAHT 후에 약 10 APHA 미만의 색가를 가진다.
- [0031] 본 발명의 PDO로 제조된 P03G는 P03G 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 예를 들어, PDO는 (하기) 다른 디올과 중합되어, 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 유용한 PDO 공중합체는 1,3-프로판디올 및(또는) 그것의 올리고머에 추가적으로, 50 중량% 이하(바람직하게 20 중량% 이하)의 공단량체 디올을 함유할 수 있다. 공정에 사용하기에 적당한 공단량체 디올은 지방족 디올, 예를 들어 에틸렌디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 3,3,4,4,5,5-헥사플루오로-1,5-펜탄디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헥사테트라플루오로-1,12-도데칸디올, 지환족 디올, 예를 들어 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 이소소르비드, 폴리히드록시 화합물, 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 공단량체 디올의 한 바람직한 군은 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 이소소르비드, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. C₆-C₁₀ 디올이 특히 유용하다. 열 안정화제, 산화방지제 및 착색 물질이 필요에 따라 중합 혼합물 또는 최종 중합체에 첨가될 수 있다.
- [0033] 일부 예들에서, 저 분자량 올리고머를 입수가 가능한 경우, 10% 이상까지 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이에 따라, 바람직하게 출발 물질은 1,3-프로판디올 및 그것의 이량체 및 삼량체를 포함한다. 가장 바람직한 출발 물질은 90 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상의 1,3-프로판디올을 포함한다.
- [0034] PDO로부터 P03G의 제조 공정이 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 본원에 참고로 인용되는 U.S. 특허 제2,520,733호는 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜의 중합체 및 공중합체, 및 요오드, 무기산(예컨대, 황산) 및 유기 산과 같은 탈수 촉매의 존재 하에 1,3-프로판디올로부터 상기 중합체들을 제조하는 방법을 개시한다.
- [0035] 폴리티리메틸렌 에테르 디올은 바람직하게, 본원에 모두 참고로 인용되는 U.S. 공개 특허 출원 제2002/7043호 A1 및 제2002/10374호 A1에 기재된 1,3-프로판디올의 산 촉매화 중축합에 의해 제조된다. 폴리티리메틸렌 에테르 글리콜은 본원에 또한 참고로 인용되는 문헌 [J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Ed. 28, 429-444 (1985)]에 기재된, 시클릭 에테르, 옥세탄의 개환 중합에 의해 제조될 수도 있다. 1,3-프로판디올의 중축합이 옥세탄의 사용보다 바람직하다. 원할 경우, 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리에테르 글리콜은 당업계에 공지된 수단에 의해, 존재하는 산을 제거하기 위해 추가 정제될 수 있다. 특정 용도들에서 생성물은 추가 정제하지 않고 사용될 수 있음을 인식하여야 한다. 그러나, 정제 공정은 중합체 품질 및 기능성을 상당히 개선시키고, (1) 중합 동안 형성된 산 에스테르를 가수분해하는 가수분해 단계, 및 (2) 통상적으로 (a) 산, 미반응 단량체, 저 분자량 선형 올리고머, 및 시클릭 에테르의 올리고머를 제거하는 물 추출 단계, (b) 존재하는 잔류 산을 중화하기 위한 고체 염기 처리, 및 (c) 잔류수 및 고체를 제거하기 위한 중합체의 건조 및 여과를 포함한다.

- [0036] 본 발명의 PDO로 제조된 P03G는 바람직하게 약 50 APHA 미만의 색가를 가진다. 더욱 바람직하게는, P03G 색가는 30 APHA 미만이다. 바람직하게, 본 발명의 PDO 단량체/올리고머를 이용하여 제조된 P03G 생성물은 약 250 내지 약 5000, 바람직하게 약 500 내지 약 4000, 가장 바람직하게는 약 1000 내지 약 3000의 분자량을 가진다.
- [0037] 본 발명의 방법은 폴리트리에틸렌 에테르 글리콜에 개선된 기능성 및 중합체 색상을 제공할 것이다.
- [0038] 물질 및 시험 방법
- [0039] 시험 방법 1. APHA 값의 측정
- [0040] 헌터랩(Hunterlab) 칼라퀘스트(ColorQuest) 분광비색계(미국 버지니아주 레스톤 소재)를 사용하여, PDO 및 중합체 색상을 측정하였다. 색수를 ASTM D-1209에 따라 APHA 값(백금-코발트 시스템)으로 측정한다. 중합체 분자량은 적정법으로 수득된 그것의 수산가로부터 계산된다.
- [0041] 시험 방법 2. (기체 크로마토그래피에 의한) PDO 함량 및 HED의 측정
- [0042] 비회석 PDO 샘플을 왁스(Wax)(예컨대, 페노메넥스 조르박스(Phenomenex Zorbax) 왁스, DB-왁스, HP 인노왁스(HP Innowax) 또는 이의 동등물) 모세관 칼럼 및 화염 이온화 검출기(FID)가 장착된 기체 크로마토그래프에 주입한다. FID는 시간의 함수로서 분석물의 농도에 비례하는 신호를 발생하고, 그 신호는 적분기 상에 포함되거나 컴퓨터에서 x, y 데이터로 저장된다. 신호를 시간에 대해 플로팅할 때, 분리 및 검출된 각 성분은 "피크"로 나타난다. 모든 불순물들은 PDO와 동일한 FID에 대한 중량% 반응 인자를 가지는 것으로 추정된다. 순도%는 면적 %로 계산된다. 검출 하한: 5 µg/g.
- [0043] 시험 방법 3. (분광 분석에 의한) 카르보닐 함량의 측정
- [0044] 카르보닐 화합물을 분광 정량화 이전에 디니트로페닐히드라존 유도체로 전환한다. 검출 하한: 2 µg/g.
- [0045] 시험 방법 4. 과산화물 함량의 측정
- [0046] PDO 내의 과산화물을 시중 입수가능한 과산화물 시험 스트립, 0.5 내지 25 µg/g의 EM 퀀트(Quant)(등록상표), 또는 요오드 적정법을 이용하여 측정하였다. 적정법은 5 g의 샘플을 50 ml의 2-프로판올/아세트산 용액에 첨가한 후, 용액을 0.01 N 나트륨 티오솔페이트 용액으로 적정하는 것을 포함한다. 검출 하한은 0.5 µg/g이다. 시험 스트립을 사용할 때, 샘플을 5 내지 25 µg/g 범위로 희석하거나 보다 높은 농도를 위해 고안된 시험 스트립을 사용함으로써 25 µg/g 초과 농도를 정량할 수 있다.
- [0047] 시험 방법 5. pH의 측정(pH는 로그 규모로 산성 불순물의 수준을 나타냄)
- [0048] PDO 및 증류수의 50:50 블렌드를 사용하여, pH 미터를 이용하여 용액의 pH를 측정하였다.
- [0049] 시험 방법 6. AAHT 절차
- [0050] PDO(150 g) 및 1.5 g의 농축 황산을 250-mL 3목 플라스크에 충전하였다. 용액을 기계적으로 교반한 후, 10 분 동안 170°C로 가열하였다. 10분 후, 용액을 실온으로 냉각시키고, 시험 방법 1에 따라 색상을 측정하였다.

실시예

- [0051] 실시예 1 내지 3
- [0052] 1,3-프로판디올은 2가지 석유화학적 경로를 통해 입수가능하다. 듀폰(DuPont)은 아크롤레인으로부터 출발하여 1,3-프로판디올을 제조하고; PDO는 또한 에틸렌 산화물 원으로부터 입수가능하다. 듀폰은 또한 재생가능한 원으로서 옥수수로부터 유도된 글루코스를 이용하여 1,3-프로판디올을 제조하고 있다. 각 합성 경로로부터의 PDO의 샘플을 상기 방법에 기재된 바대로 PDO 함량, 2-히드록시에틸-1,3-디옥산(HED) 함량, 카르보닐 함량, 과산화물 함량 및 산도 값에 대해 분석하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. AAHT 절차 전 및 후에 PDO에 대해 APHA 값을 측정하였고, 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

[0053] 1,3-프로판디올에 대한 화학적 분석

실시예	PDO 공급원	PDO 순도 %	HED $\mu\text{g/g}$	카르보닐 $\mu\text{g/g}$	과산화물 $\mu\text{g/g}$	pH 50/50
1	옥수수	99.997	ND*	ND*	ND*	6.82
2	아크롤레인	99.968	80	93	56	4.87
3	에틸렌 산화물	99.917	310	198	ND*	5.88

[0054] *ND: 검출불능 (한계에 대해 시험 방법 참고)

[0055] 표 1의 결과는 생화학적 경로에 기인한 PDO가 석유화학적 원으로부터 유도된 PDO 대비, 최고의 순도를 가지고, 가장 적은 불순물을 함유함을 나타낸다.

표 2

[0056] 10분 동안 170℃에서 산 처리에 의한 1,3-프로판디올의 변색

실시예	PDO 공급원	AAHT 전의 PDO 색상 (APHA)	AAHT 후의 PDO 색상 (APHA)
1	옥수수	3	8
2	아크롤레인	3	50
3	에틸렌 산화물	4	14

[0057] 표 2는 실시예 1의 PDO가 AAHT 시험 후에 가장 적게 변색됨을 보여주고, 이는 색상 전구체 불순물이 없음을 나타낸다. 에틸렌 산화물-기재의 디올보다 아크롤레인-기재의 1,3-프로판디올의 순도가 보다 높고, 카르보닐 화합물을 덜 함유한다(표 1에 나타난 바와 같음). 그러나, 아크롤레인-기재의 디올은 AAHT 공정에서 더 심하게 변색되었으며, 이는 비교적 고 농도의 색상 전구체 불순물의 존재를 나타낸다. 또한, 이 PDO는 과산화물의 존재로부터 명백한 과산화물-형성 화합물을 함유한다.

[0058] 실시예 4 생화학적 PDO로부터의 P03G의 제조

[0059] 생화학적 경로로부터 수득된 1,3-프로판디올을 사용하여, 하기와 같이 중합체를 제조한다:

[0060] 질소 유입구 및 증류 헤드가 장착된 22-L의 4-목 둥근 바닥 플라스크에 8392 g의 1,3-프로판디올을 충전하였다. 10 L/분의 속도로 질소를 액체에 살포하였고, 약 15분 동안 기계적 교반(플라스크 아래에서 자기 교반기로 구동되는 교반 자석 이용)을 행하였다. 15분 후에, 76.35 g의 황산을 5분 이상 동안 포트들 중 하나를 통해 분별 깔대기로부터 천천히 적가하였다. 이를 완료했을 때, 15 g의 PDO를 분별 깔대기에 첨가하여 와류시켜 임의의 잔류 황산을 제거하였다. 이를 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 상기와 같이 살포하고, 160℃로 가열하였다. 반응수를 증류에 의해 제거하고, 중합 반응 동안 연속적으로 수집하였다. 38.5 시간 동안 반응을 계속하였고, 그 후에 (교반 및 살포를 유지하면서) 그것을 45℃로 냉각시켰다. 수득된 조 중합체는 NMR에 의해 측정 시, 2130의 수 평균 분자량, 및 59의 APHA 색상을 가진다.

[0061] 하기와 같이 조 물질을 가수분해하였다. 조 중합체를 동일 부피의 증류수와 함께 (응축기 및 기계적 교반기가 장착된) 22-L의 5-목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이 혼합물을 기계적으로 교반하였고, 약 150 mL/분의 속도로 질소를 살포하였으며, 100℃로 가열하였다. 그것을 4시간 동안 환류시킨 후, 가열을 중단하고, 혼합물을 45℃로 냉각시켰다. 교반을 중단하고, 살포를 최소한도로 감소시켰다. 냉각 중에 상 분리가 일어났다. 수성상 물을 제거하고 폐기하였다. 초기량과 동일한 부피의 증류수를 플라스크 내에 남아 있는 습윤 중합체에 첨가하였다. 혼합, 살포, 및 100℃로의 가열을 1시간 동안 다시 수행한 후, 가열을 중단하고, 물질을 이전과 같이 냉각시켰다. 수성상을 제거하고 폐기하였다.

[0062] 잔류 황산을 적정에 의해 측정하고, 과량의 칼슘 히드록시드로 중화시켰다. 중합체를 3시간 동안 90℃에서 감압 하에 건조시킨 후, 셀퓨어(CELPURE) C-65 필터 에이드로 예비코팅된 와트만 여과지를 통해 여과하였다. 수득된, 정제된 중합체는 NMR에 의해 측정 시, 2229의 수 평균 분자량 및 32의 APHA 색상을 가진다.

[0063] 실시예 5 1,3-프로판디올로부터의 P03G의 제조

[0064] 사용된 1,3-프로판디올이 아크롤레인 경로로부터 유도되는 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 바대로 중합체를 제조한다.

[0065] 실시예 6 1,3-프로판디올로부터의 P03G의 제조

[0066] 사용된 1,3-프로판디올이 에틸렌 산화물 경로로부터 유도되는 것을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 바대로 중합체를 제조한다.

표 3

[0067] P03G 중합체 색상

실시예	PDO 공급원	조 중합체		정제된 중합체	
		Mn	색상 (APHA)	Mn	색상 (APHA)
4	옥수수	2130	59	2229	32
5	아크롤레인	2256	185	2341	157
6	에틸렌 산화물	2157	102	2170	109

[0068] 표 3은 실시예 1의 PDO로부터 유도된 정제된 P03G가 다른 PDO로부터 유도된 중합체들에 비해 가장 낮은 색상을 가짐을 보여준다.