

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C07C 43/13

C07C 41/09

(45) 공고일자 1995년02월28일

(11) 공고번호 특 1995-0001677

(21) 출원번호

특 1991-0701062

(65) 공개번호

특 1992-7002850

(22) 출원일자

1991년09월07일

(43) 공개일자

1992년 10월 28일

(86) 국제출원번호

PCT/JP 91/000004

(87) 국제공개번호

WO 91/10633

(86) 국제출원일자

1991년01월08일

(87) 국제공개일자

1991년07월25일

(30) 우선권주장

953/1990 1990년01월09일 일본(JP)

254130/1990 1990년09월26일 일본(JP)

268461/1990 1990년10월08일 일본(JP)

(71) 출원인

미쓰이도오아쓰가가꾸 가부시끼가이사 사와무라 하루오

일본국 도오꼬도 지요다꾸 가스미가세끼 3쪽에 2방 5고

(72) 발명자

감바라 요시히코

일본국 오오사까후 다까나시시 히가시하고로모 6쪽에 3-2-213  
이데모또 도루일본국 오오사까후 다까이시시 가모 4쪽에 10-11  
오노 야스코일본국 오오사까후 다까이시시 가모 4쪽에 7-3-332  
도나 지까일본국 오오사까후 사까이시 모즈니시노쵸 2쪽 588  
이준구, 박해선

(74) 대리인

**심사관 : 김영우 (책자공보 제3883호)****(54) 디펜타에리트리톨의 제조방법****요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

디펜타에리트리톨의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 디펜타에리트리톨의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세히 산 촉매하에서 펜타에리트리톨(이하 "PE"라 명함)의 탈수 축합에 의한 디펜타에리트리톨(이하 "D-PE"라 명함) 제조방법에 관한 것이다.

[배경 기술]

폴리에스테르, 폴리우레тан, 폴리염화비닐 수지의 열 안정제 또는 윤활유의 원료로 수요가 증가되고 있는 D-PE는 PE를 합성할 때 즉 PE를 알칼리 존재하에서 포름알데히드와 아세트알데히드와의 반응으로 제조할 때 수득되는 부 생성물이다. 통상적인 보통의 방법을 사용하면 상기 부 생성물은 분리 및 정제하여 D-PE를 수득한다. 이러한 과정에서 D-PE의 2차 형성비를 증가시키기 위해 하기 방법들이 제안되어져 왔다.

(1) PE합성을 위한 반응계중 포름알데히드 대 아세트알데히드의 몰비가 이론 몰비 4보다 더 작게 제어하는 방법; (2) 반응을 고농도의 포름알데히드, 아세트알데히드 및 알칼리 시약으로 수행하는 방법; 및 (3) 반응이 포름알데히드 수용액하에서 PE를 가하고 용해하여 수행하는 방법.

그러나 상기 방법들은 PE 및 D-PE가 낮은 전체 수율로 수득되고 주 생성물 PE는 불량한 질을 갖는다는 불이익이 있다. 상기 방법들의 개발로; (4) 반응이 반응 용기중에 미리 포름알데히드, 알칼리 및 아세트알데히드 약간 양을 가하고 그후 반응 온도 50°C 이하를 유지하면서 이론 물 양 이상으로 포름알데히드, 알칼리 및 아세트알데히드를 동시에 가하여 수행하는 방법(일본국 특허 공보 제1-

44689)이 제안되어 있다. PE를 인산, 황산과 같은 것을 사용하여, 탈수 축합하는 방법(5)가 또한 공지되었다(미국특허 제2,462,047). 그밖에, 또한 PE 및 D-PE의 혼합물로 부터 D-PE를 분리하는 방법이 제안되었다; (6) 30/70 이상의 비율로 제조된 D-PE/PE 혼합 용액으로부터 D-PE를 결정화 시키는 방법(미국특허 제2,448,566); 및 (7) D-PE를 PE/D-PE 중량비가 16이하 특정한 PE농도를 갖는 혼합 용액으로부터 결정화하는 방법(일本国 특허 공보 제2-10811). 그러나, 아세트알데히드 및 포름알데히드 [상기 방법 (4)] 와의 반응으로 D-PE를 제조하는 통상적인 방법은 PE 및 D-PE, 포름산 나트륨, 비스펜타에리트리톨 모노포멀(monoformal)(이하 "B-PE"라 명함) 및 과량의 포름알데히드 또는 아세트알데히드-포름알데히드의 자체-중합 생성물과 같은 부-생성물 불순물의 분리를 하기 위해 정제 단계가 복잡해져야 된다는 문제를 함유한다. 또한 D-PE의 가능한 생산량은 PE의 생산량에 의존하고 PE 생산량의 10~15%로 제한을 받기 때문에 D-PE 제조는 현재 증가하고 있는 수요를 추월하지 못한다는 문제가 있다.

PE로 부터 인산, 황산, 방향족 슬픈산 등과 같은 것을 사용하여 폴리펜타에리트리톨 혼합물 [상기 (5)]을 합성하는 방법은 여러 폴리펜타에리트리톨 혼합물을 합성하는 것을 목표로 삼았기 때문에 D-PE를 선택적으로 합성하는 어떠한 방법도 명백히 가르켜 주지 못한다. 본 발명자들이 알아낸 것에 의하면 D-PE는 PE가 산 촉매 존재하에서 탈수 축합을 할 때 첫번째로 형성되지만 형성된 D-PE는 트리펜타에리트리톨(이하 "T-PE"라 명함) 및 그후 고-분자량이 폴리펜타에리트리톨로 변하거나 또는 분자내 축합 생성물을 변한다. 그러므로, 본 발명자들은 상기 방법이 다른 방책을 취하지 않는다면 D-PE 제조방법에 실용적이지 못하다는 것을 알아냈다.

미합중국 특허 제2,448,566 [상기 (6)]에 D-PE가 PE 및 D-PE 혼합물로 부터 분리하는 기술은 기재되어 있지만 PE가 자체 축합하여 생성된 반응 혼합물로 부터 D-PE가 수득되는 D-PE 합성 방법이 기재되어 있지 않다. 따라서 미합중국 특허에 기재한 방법은 PE 제조법에 독립적으로 D-PE를 제조하는 방법이라 할수 있다.

일本国 특허 공보 제2-10811 [상기 (7)]에 기재한 방법은 상기 방법 (1)~(4)와 같은 문제를 가지고 있을뿐 아니라 주어진 범위에서 PE 농도를 조절해야 하는 귀찮은 단계가 필요하다.

본 발명의 목적은 상기 문제를 해결하고 좋은 효율로 D-PE를 제조할 수 있는 D-PE 제조방법이고, 더 우기 저농도의 불순물, 쉽게 정할 수 있음, 및 우수한 질의 생성물을 수득하는 것이다.

#### [본 발명의 발표]

본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 집중적인 노력을 하여, PE의 탈수 축합이 산 촉매 존재하에서 수행될 때 D-PE 형성 후 및 연속적으로 형성되는 T-PE의 농도가 과도하게 증가되기 전에 반응 혼합물의 온도를 하가시켜 반응을 중단시키고 PE의 일부분을 동시에 결정화하여 D-PE가 원하는 농도로 농축된 반응 혼합물을 수득한다는 것을 알아냈다. 그러므로 본 발명의 첫번째 실체는 성립된다.

즉 본 발명은 하기로 이루어진 디펜타에리트리톨 제조 방법을 나타낸다.

대상 펜타에리트리톨을 산 촉매의 존재하 200°C~260°C의 온도에서 액체상의 상태에서 축합한다; 반응 혼합물의 온도를 낮추어 펜타에리트리톨의 일부분을 결정화 한다; 그리고 반응 혼합물로 부터 결정화된 펜타에리트리톨을 제거하여 증가된 농도의 디펜타에리트리톨을 함유하는 반응 혼합물을 수득한다.

본 발명자들은 액체-상 용융 상태에서 산 촉매를 사용하여 PE의 탈수 축합을 수행할 때 제조되는 T-PE가 아닌 불순물의 2차 형성은 반응이 극성 용매하에서 수행할 때 상당히 감소시킬 수 있고, 더욱이 반응 혼합물을 다루기 쉽게 된다는 것을 발견했다. 본 발견을 기본으로 본 발명의 두번째 실체가 성립된다.

즉 본 발명은 대상 펜타에리트리톨을 산 촉매 존재하 액체상의 상태에서 축합하고; 상기 축합은 극성 용매의 존재하에서 수행되는 것으로 이루어진 디펜타에리트리톨 제조방법에 관한 것이다.

#### [본 발명을 실시하기 위한 가장 좋은 방법]

본 발명의 첫번째 실체는 하기에 상세히 기재한다.

본 발명에서 사용된 산성 촉매는 알콜의 탈수 축합에서 보통 촉매로 사용되는 물질이다. 그의 예는 쇼꾸바이 고자(SHOKUBAI KOZA)(Catalyst Course; Kodan-sha, published 1985), Vol.8278페이지, 표 13-3에 기재했다. 예를 들어 인산, 아인산 및 황산과 같은 광물산, 금속 황산염 및 금속 인산염과 같은 무기염, 몬트모릴로니트(montmorillonite)와 같은 점토 광물을 포함한다. 특히 인산 및 금속 포스페이트(metal phosphates)가 바람직하다. 금속 포스페이트의 금속 종은 예를 들면 Al, B, Fe, Cr, Ti, Cu, Ni, Zn 및 Zr를 포함한다.

촉매의 최적 양은 촉매의 형태에 의존하여 변할 수 있다. 인산의 경우, 예를 들어, 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.01~3.0중량%, 바람직하게는 0.1~1.5중량%, 더 바람직하게는 0.3~1.0중량%이다. 극단적으로 작은 양의 촉매는 반응의 속도가 작게 나타나고, 극단적으로 많은 양의 촉매는 불순물의 2차 형성을 증가시키는 결과가 된다.

본 발명에서, PE는 액체상의 상태에서 반응시킨다. 예를 들어 액체-상 용융 상태에서 반응시킨다. 예를 들어, 반응 온도는 반응 혼합물의 용융점 보다 더 높게될 필요가 있다. 따라서, 반응을 200~260°C온도 바람직하게는 230~250°C에서 수행시키는 것이 적당하다. 반응 온도를 이 범위보다 낮추면 바람직하지 않게 반응 혼합물을 구체화되고, 또한 반응 속도를 상당히 낮추게 된다.

산 촉매는 PE를 탈수 축합하게 하여 D-PE를 첫번째로 형성하게 한다. 하지만 D-PE만 형성될뿐 아니라 T-PE도 한번 형성된 D-PE로 부터 형성되고 또한 고 분자량을 갖는 폴리펜타에리트리톨이 결과적으로 형성된다. 이러한 연속적인 부 반응을 완전히 방지하는 것을 기본적으로 어렵지만 어느 정도까지 부 반응을 막는 것은 가능하다.

보다 구체적으로, 부 반응을 막기 위해서는, 반응 혼합물중 D-PE의 농도를 낮추는 것이 가장 효과적이다. 하지만 D-PE의 농도를 극단적으로 낮추면 D-PE 자체의 수율이 떨어지게 된다.

본 발명에 따라서, 반응 혼합물은 반응 동안에 형성되는 T-PE의 농도가 증가하기 전에 반응을 멈추게 하기 위해 온도를 낮추어 냉각시킨다. 본 발명가들은 T-PE의 농도가 과도하게 증가되는 것을 막기 위해서는, PE의 전환율이 25%이상, 및 전환율이 2%이상인 동안, 바람직하게는 5~22%, 및 보다 바람직하게는 8~18%가 되기전에 반응을 중지시키는 것이 바람직하다는 것을 발견했다. 본 발견은 불순물의 2차 형성 및 D-PE의 형성이 잘 균형된 상태에서 모두 성취할 수 있게 한다. PE의 전환율이 25% 일때 반응 혼합물중 D-PE/PE의 중량비는 사용된 출발 PE의 조성, 등 반응의 선택성에 의존하여 할리적으로 변한다. 보통예에서 생략 0.18~0.22범위이다.

반응 시간은 사용된 촉매의 양 및 형태와 반응 온도등의 요소에 의존하여 상당히 많이 변할 수 있다. 10~600분 범위 및 바람직하게는 30~180분 범위일 수 있다.

여기에서 전환율을 하기 식으로 정의할 수 있다.

$$\text{전환율 (\%)} = 100 - \frac{\text{반응후 [PE 몰]} \times 100}{\text{반응전 [PE 몰] + 2} \times (\text{B-PE 몰})}$$

상기 식에서 전환율은 PE 및 B-PE에 기준을 둔 이유는 통상적인 방법으로 유용한 PE는 D-PE 및 B-PE를 각각 3~6% 함유하고 그러므로 본 발명에서 B-PE 1분자는 PE 2분자 및 포르말린 1분자로 가정되며 때문이다.

본 발명에서, 일어나기 쉬운 것은, 반응 혼합물중 T-PE의 농도 비를 조절하기 위해 PE의 전환율을 바람직하게 25% 이하로 조절하여 반응 혼합물 중의 D-PE의 농도를 낮춘다면 그렇게 낮은 농도의 D-PE를 함유하는 반응 혼합물로 부터 D-PE를 직접 분리하고 모으는 것은 어렵되 되므로 D-PE의 제조비용이 증가하게 된다.

본 발명에 따라서 반응은 냉각으로 중지시키고 그후 반응하지 않은 PE의 일부분을 결정화하고 반응 혼합물로 부터 제거하여 용액하에서 D-PE의 농도를 증가시킨다. 본 발명에 따라 D-PE/PEs(PEs는 PE, D-PE, T-PE 및 다른 반응 생성물을 전체를 말한다)의 중량비로 D-PE의 농도가 3~25% 및 바람직하게는 8~16%를 갖는 반응 혼합물로 부터 PE의 일부분을 결정화하고 제거할 때 D-PE의 농도는 대략 5~30%, 바람직하게는 16~23%로 증가될 수 있다. 결정화한 후 제거되는 PE의 양은 대략 5~35%, 바람직하게는 10~30%, 및 더 바람직하게는 23~28%이다.

본 발명에서, 결정화된 PE는 보통의 예에서 약 195°C이하의 액체 온도에서 반응 혼합물로 부터 바람직하게 분리할 수 있다. 최적 온도는 반응 혼합물의 조성, 사용된 촉매의 형태 및 양에 의존하면서 변할 수 있다. 바람직하게는 160~190°C 범위이고 보다 바람직하게는 176~188°C이다. 상기 온도 범위는 PE 및 D-PE의 공용 조성물의 용융점 근처의 온도와 일치한다(D-PE/PE=20/80).

본 발명중, 반응 혼합물을 냉각하고 PE를 제거하는 단계에서, PE는 선택적으로 결정화할 수 있고 그후 결정화된 생성물을 제거할 수 있다. 바꾸어서, 반응 혼합물을 냉각시켜 완전히 고체화시키고, 그후 다시 가열하여 그것의 일부분을 용융한뒤, 그때 남아 있는 PE의 결정을 제거할 수 있다. 즉 양쪽이 모두 같다.

기술로 알려진 상기의 어느 방법도 고체-액체 분리를 하여 반응 혼합물로 부터 결정화된 PE를 제거하고 D-PE가 농축된 반응 혼합물을 수득하는 방법으로 사용될 수 있다. 보통 분리는 필터를 사용하여 수행한다. 필터의 형태는 특별히 제한을 받지 않는다. 금속으로 만들어진 신터드 필터(sintered filter) 또는 메쉬 필터(mesh filter)를 사용하는 것이 바람직한데, 비교적 높은 온도에서 여과를 수행할 수 있게 하기 위해서이다.

반응 용기의 형태에 관해서는 특별한 제한이 없다. 교반 조형회 분식(string batch type), 관형 유통식(pipe flow type)등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 반응 용기에 필터가 있는 교반 조형회 분식 반응 용기인 경우에 고체-액체 분리후에 반응 용기에 고체상의 PE가 남아있고 그 자체로 연속해서 반응시키는데 사용할 수 있다.

본 발명의 첫번째 실체에 따라, D-PE가 19~21중량%로 농축된 액체 용액은 PE 전환이 대략 14~18%, D-PE 농도가 대략 9~13중량%, 및 T-PE 농도가 대략 1~2중량%를 갖는 반응 혼합액을 180°C정도로 냉각시켜서 수득할 수 있다. 분별 결정과 같이 통상적으로 유용한 분리 방법으로 상기 액체 용액에 적용하여 높은 순도를 갖는 D-PE를 수득할 수 있다. 반응하지 않은 PE는 반응 용기에 다시 순환시켜 출발 물질로 사용할 수 있다. 본 발명의 두번째 실체는 하기에 나타낸다.

미리 상술했듯이, 액체-상 용융 상태에서 산 촉매를 사용하여 PE의 탈수 축합을 수행할 때 T-PE의 보다 더 큰 분자량을 갖는 폴리펜타에리트리톨 또는 분자내 축합 생성물과 같은 불순물이 많은 양으로 이차적으로 형성되는 문제를 알아냈다. 왜 이러한 것이 일어나는지 완전히 명백하게는 알수 없지만 한가지 이유는 반응 온도가 필연적으로 반응 혼합물의 용융점 보다 높을 때 특히 반응이 액체-상 용융 상태에서 수행할 때 반응 초기 단계의 온도가 240°C 이상일때 라고 가정된다. 본 발명의 첫번째 실체는, 본 발명가들이 반응 혼합물로 부터 PE를 여과하여 D-PE의 농도를 증가시키는 단계를 PE 및 D-PE(D-PE/PE=20/8)의 공용조성물의 용융점 근처 온도(대략 160~190°C)에서 여과한다는 것을 발견한 것이다. 그렇게 높은 온도에서 여과하는 동안 온도를 엄격히 조절하는 것은 쉬운 것은 아니다. 필터는 종종 여과하는 동안에 방해물이 되어 불충분한 농도의 D-PE를 가져온다. 반응 혼합물중 D-PE의 농도는 형성되는 D-PE의 수율을 증가시키기 위해 간단히 조작에 의해 20%이상으로 조절하는 것이 바람직하다는 것을 또한 알아냈다.

본 발명가들은 상기 새로움 문제가 산 촉매 존재하 액체상의 상태에서 PE가 축합할 때 극성 용매의 존재하에서 반응을 수행함으로써 풀 수 있다는 것을 알아냈다. 다시 말해서, 이거나 형태의 반응에

단지 극성 용매를 사용하는 것만으로 설명되지만 극성 용매의 사용은 반응중 불순물의 이차 형성을 감소시키고, D-PE가 농축되어 있는 반응 혼합물의 여과를 쉽게 하고 또한 D-PE 농도의 효과적인 진보를 용이하게 한다는 것을 본 발명자들이 알아냈다.

본 발명의 두번째 실체에서 사용되는 극성 용매는 쌍극자 모멘트를 갖는 분자로 상온에서 유전 상수가 15~100를 갖고, 산 촉매의 존재중 반응 조건에서 안정한 용매에 관한 것이다. 이러한 극성 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸су阜시드, 트리부틸인산염, 술포란, 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온, 및 물들을 들 수 있다. 특히, 술포란 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온은 높은 비점 및 산에 대한 안정성 때문에 바람직하게 사용될 수 있다. 더욱 놀라운 것은, 본 발명가들은 물이 반응 단계 뿐만 아니라 D-PE를 농축하는 연속 단계에서 극성 용매로서 바람직하게 사용될 수 있다는 것을 발견한 것이다.

극성 용매는 반응 혼합물을 기준으로 하여 5~70중량%로, 바람직하게는 10~30중량%의 양을 축합중 사용할 수 있다.

여기에서 사용한 산 촉매는 본 발명의 첫번째 실체에서 사용한 것과 같은 것을 사용할 수 있다. 산 촉매의 최적 양은 사용되는 촉매의 형태에 의존하여 변할 수 있다. 예를 들어 인산인 경우 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.01~3.0중량% 바람직하게는 0.1~2중량%의 양일 수 있다. 극도로 작은 양의 촉매는 반응 속도가 작아지게 되고, 극도로 큰 양의 촉매는 불순물의 2차 형성을 증가시킨다. 본 발명의 두번째 실체는, PE가 액체상의 상태에서 반응되는 것이고, 그러므로 반응 전체에 걸쳐서 PE는 액체상으로 있는 것이 바람직하다. 반응 온도는 이러한 상태가 되게 하기 위해서 고정시킨다. PE가 반응 전체에서 액체상에 있게 하려면 반응 온도는 사용되는 용매의 형태 및 양에 의존하여 변할 수 있다. 반응의 속도 및 불순물의 2차 형성을 고려할 때 온도가 180~230°C, 바람직하게는 190~220°C에서 반응을 수행하는 것이 적당하다. 반응은 또한 압력 적용하에서 수행할 수 있다.

본 발명의 두번째 실체를 실시함에 있어서 본 발명의 첫번째 실체와 같이 반응 도중 형성되는 T-PE의 농도가 증가되기 전에 반응 혼합물의 온도를 낮추어 PE의 일부를 결정화 하는 단계를 제공하는 것이다. 게다가, 반응 혼합물로부터 결정화된 PE를 제거하여 증가된 농도의 D-PE 함유 반응 혼합물을 수득하는 단계를 제공하는 것이 또한 바람직하다. 결정화한 후에 제거되는 PE의 양은 미리 언급한 양에 따라 결정된다. 구체적으로 상술하면, 본 발명의 첫번째 실체와 같이, PE의 전환이 25%이상 되기 전에 반응 온도를 감소시켜, 반응을 중지시키고 그후 PE를 결정화하여 제거한다. 반응 시간은 용매의 양 및 형태, 사용된 촉매, 반응 온도등의 요소에 의존하여 매우 많이 변할 수 있다. 대략 30~900분, 바람직하게는 60~240분 범위일 수 있다.

PE가 결정화 되는 온도(즉, 고체-액체 분리 온도)는 반응 혼합물의 조성물, 사용된 용매의 양 및 형태, 사용된 촉매의 양 및 형태 등에 의존하여 변할 수 있다. 온도는 40~60°C 범위, 바람직하게는 50~155°C 범위에 있을 수 있다. 결정화된 PE를 여과하여 제거할때 여과하는 것을 개선시키기 위해 축합중 사용된 극성 용매와 같은 형태 또는 다른 형태인 극성 용매를 반응 용기에 더 가할 수 있다. 극성 용매를 첨가적으로 사용할때 반응 혼합물 전체 양에 대해 30~70%로 유지한 양을 가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 실체에 따라, PE 전환율이 10~15%이고, D-PE농도(D-PE/PEs)가 5~25중량% 및 바람직하게는 11~16중량%를 갖는 반응 혼합물은 D-PE/PEs(미리 기재했듯이, PEs는 PE, D-PE, T-PE 및 다른 반응 생성물 전체에 관한 것이다)의 중량비가 1~5%를 갖는 시작 물질로부터 수득할 수 있다. 본 반응 혼합물로부터 D-PE농도(D-PE/PEs)가 대략 10~35중량%, 및 바람직하게는 24~28중량%를 갖는 액체 용액을 더 수득할 수 있다. 분별 결정과 같이 통상적으로 유용한 분리 방법은 상기 액체 용액에 적용될 수 있고, 그러므로 높은 순도를 갖는 D-PE를 쉽게 수득할 수 있다. 반응하지 않은 PE는 다시 반응용기에 넣어 출발 물질로서 사용할 수 있다.

본 발명을 이하 하기 실시예에서 아주 상세히 기재한다. 본 발명은 하기 실시예들에 의해 제한되지 않는다. 하기 실시예에서 액체 용액 조성물의 표시에 사용된 %는 중량%에 관한 것이다.

#### [실시예 1]

내부 부피 1ℓ 및 온도계와 열-교반 장치가 설치되어 있고 바닥엔 스테인레스 강으로 만든 5μm에쉬 필터 및 액체 출구가 있는 스테인레스 강으로 만든 반응 용기속에 출발 물질 PE 500g을 담는다. 상기 출발 물질은 91.4%의 PE, 3.8%의 D-PE, 4.0%의 B-PE 및 0.2%의 T-PE로 이루어 졌다.

N<sub>2</sub> 대기하에서 혼합물을 용융 상태로 하기 위해 온도를 240°C까지 상승시키고, 그후 85% 인산 1.5g을 가하여 1시간 동안 240°C에서 반응을 수행한다. 반응후, 반응 혼합물의 일부를 취하여 분석한 결과 79.7%의 PE, 11.6%의 D-PE, 1.6%의 T-PE 및 6.2%의 다른 생성물로 구성되어 있고 B-PE는 찾을 수 없다는 것으로 나타났다. 상기 분석의 결과 PE의 전환은 16.0%이고 D-PE에 대한 선택성은 55%로 나타났다.

그후, 반응 혼합물의 온도를 183°C로 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화 하고 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로 64.6%의 PE, 19.6%의 D-PE, 3.0%의 T-PE 및 11.7%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 154g을 수득한다.

상기 액체 용액을 냉각시켜 전체를 결정화 한다. 그후 330g의 물을 가하고 온도를 100°C까지 올려 결정을 용해한다. 용액을 연속해서 42°C까지 냉각하여 결정화 하고 생성된 결정은 여과하여 모은다. 결과로, 물 함량을 제외한 결정의 무게가 50.1g으로 나타났고, D-PE는 53.1%(PES의 중량비)이다. 생성물 결정에 110g의 물을 가하여 다시 용해시키고, 용액을 42°C까지 냉각하여 결정화 한다. 생성된 결정은 여과하여 모아 84.2%의 D-PE, 15.0%의 T-PE 및 0.7%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 27.8g을 수득한다.

#### [실시예 2]

실시예 1에서와 같은 방법으로 용융된 PE 500g에 인산 지르코늄 20g를 가하고 반응을 240°C에서 1시간 동안 수행한다. 결과로 78.5%의 PE, 12.5%의 D-PE, 1.8%의 T-PE 및 6.3%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액을 수득한다. B-PE는 검출할 수 없었다. 상기 분석 결과 PE의 전환율은 17.6% 및 D-PE에 대한 선택성은 55.7%로 나타났다.

그후 반응 혼합물의 온도를 188°C까지 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화하고, 액체상의 부분을 반응 용기 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로, 63.8%의 PE, 20.0%의 D-PE, 3.3%의 T-PE 및 11.1%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액을 수득한다.

연속적으로, 실시예 1에서와 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두번 수행하여, 84.0%의 D-PE, 15.1%의 T-PE 및 0.8%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 28.0g을 수득한다.

#### [비교예 1]

반응 시간이 2시간이라는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 반응을 수행한다. 64.5%의 PE, 15.6%의 D-PE, 6.4%의 T-PE 및 11.8%의 다른 생성물로 구성된 반응 혼합물을 수득한다. 그 결과 PE 전환율이 32.3% 및 D-PE에 대한 선택성은 41.2%로 나타났다.

그후, 반응 혼합물의 온도를 180°C로 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로, 46.0%의 PE, 22.6%의 D-PE, 10.8%의 T-PE 및 20.1%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 176g을 수득한다.

연속해서, 실시예 1과 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두번하여, 61.8%의 D-PE, 35.0%의 T-PE 및 0.7%의 PE로 구성된 46.0g의 결정을 수득한다. 생성된 결정은 높은 T-PE를 함유하는 결정으로 나타난다.

그러므로, 본 비교예는 PE의 전환율이 32.3%일 때까지 반응을 수행할 때 높은 T-PE 함량 및 낮은 순도 D-PE를 갖는 결정만을 수득할 수 있다.

#### [비교예 2]

반응 온도를 265°C로 고정하고 반응 시간을 30분으로 한다는 것만 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 반응을 수행한다. 56.9%의 PE, 14.9%의 D-PE, 8.3%의 T-PE 및 18.5%의 다른 생성물로 구성된 혼합용액을 수득한다. 결과는 PE의 전환율이 40.0%, D-PE에 대한 선택성이 31.2%로 나타났다.

그후, 반응 혼합물의 온도를 176°C로 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화하고, 액체상 일부는 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로, 38.1%의 PE, 20.1%의 D-PE, 13.1%의 T-PE 및 28.3%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 188g을 수득한다.

연속해서, 실시예 1에서와 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두번하여, 55.6%의 D-PE, 40.8%의 T-PE 및 0.7%의 PE로 구성된 47.8%의 결정을 수득한다. 생성된 결정은 비교예 1과 같이 높은 T-PE 함량을 갖는 결정으로 나타난다. 그러므로, 본 비교예는 PE의 전환율이 40.0%까지 반응을 수행했을 때 매우 높은 T-PE 함량 및 낮은 순도 D-PE를 갖는 결정만을 수득할 수 있다.

#### [실시예 3]

85% 인산 3g을 사용하고, 반응 온도를 처음에 240°C로 고정하여 15분간 수행한 후 230°C로 낮추어 반응을 1시간 수행했다는 것만 다르고 실시예 1과 같은 방법으로 했다. 결과로, 80.7%의 PE, 11.4%의 D-PE, 1.3%의 T-PE 및 5.4%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액을 수득한다. 결과는 PE의 전환율이 14.8% 및 D-PE에 대한 선택성이 58.3%로 나타난다.

그후, 반응 혼합물의 온도를 188°C로 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로, 65.4%의 PE, 19.5%의 D-PE, 2.6%의 T-PE 및 11.4%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 160g을 수득한다. 연속해서, 실시예 1에서와 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 재결정을 두번 실시하여, 86.0%의 D-PE, 13.1%의 T-PE 및 0.7%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 27.0g을 수득한다.

#### [실시예 4]

인산 티타늄 촉매로 사용한다는 것만 다르고 실시예 1과 같은 방법으로 반응을 수행한다. 결과로, 82.9%의 PE, 10.2%의 D-PE, 1.1%의 T-PE 및 5.3%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액을 수득한다. 결과는 PE의 전환율이 13.0%의 D-PE에 대한 선택성이 55.4%로 나타났다.

그후, 반응 혼합물의 온도를 188°C로 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출시킨다. 결과로, 65.1%의 PE, 19.4%의 D-PE, 2.5%의 T-PE 및 11.2%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 145g을 수득한다. 연속해서, 실시예 1에서와 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두번하여 85.8%의 D-PE, 12.9%의 T-PE 및 1.0%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 22.9g을 수득한다.

#### [실시예 5~7]

실시예 2에서와 같은 방법으로 여러 촉매를 사용하여 반응을 수행한다. 수득된 결과는 표 1에 나타낸다.

[표 1]

측 매 실시예	용액의 종 류	용액 조성					
		PE	D-PE	T-PE	기타	D-PE/PE	양*(g)
인산알루미늄	(A) :	83.4	9.2	1.0	6.4	0.11	
	(B) :	66.1	19.7	2.1	12.1		154
인산나트륨	(A) :	82.3	9.8	0.9	7.1	0.12	
	(B) :	64.5	20.4	1.9	13.2		162
인산크롬	(A) :	85.6	8.2	0.8	5.4	0.10	
	(B) :	66.4	19.6	1.9	12.1		168

\* 유출한 액체 용액의 양

(A) : 반응 혼합물

(B) : 유출시킨 액체 용액

[실시예 8]

내부 부피가 1ℓ이고, 온도계, 압력 게이지, 가열-교반 장치가 설치되고 있고, 바닥에 스테인레스 강으로 만들어진 5μm메쉬 필터 및 액체 용액 출구가 있는 스테인레스 강으로 만든 반응 용기에 출발 물질 PE 400g 및 물 100g를 넣는다. 상기 출발 물질은 91.4%의 PE, 3.8%의 D-PE, 4.0%의 B-PE 및 0.2%의 T-PE로 구성되었다.

N<sub>2</sub> 대기하에서 혼합물을 용융 상태로 하기 위해 온도를 220℃까지 올리고, 그후 85% 인산 3.0g을 가하여 220℃에서 1시간 동안 반응을 수행한다. 본 반응의 과정에서 게이지는 8kg/cm<sup>2</sup> G의 압력을 나타낸다.

반응 후에 반응 혼합물의 일부를 취하여 분석한 결과 65.3%의 PE, 10.1%의 D-PE, 1.3%의 T-PE 및 2.7%의 다른 생성물로 구성되었고 B-PE는 검출할 수 없음을 알 수 있었다. 본 분석의 결과 PE의 전환율이 13.8% 및 D-PE에 대한 선택성이 72.3%라는 것을 알 수 있었다.

그후 펌프를 사용해서 300g의 물을 반응 용기에 1시간에 걸쳐 넣고 또한 반응 혼합물의 온도를 60℃로 낮춘다. 이와 같이 하여 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화 하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해서 유출시킨다. 결과로 18.7%의 PE, 8.4%의 D-PE, 0.9%의 T-PE 및 2.6%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 518g를 수득한다. D-PE/Pes의 비는 28%이다.

상기 용액을 42℃로 냉각하여 결정을 침전시킨다. 그후 생성된 결정을 여과하여 모은다. 생성된 결정을 170g의 물을 용해하고, 그 용액을 42℃로 냉각하여 재결정화를 한다. 그후 여과에 의해 모은다. 결과로 85.3%의 D-PE, 13.4%의 T-PE 및 1.0%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 34.5g을 수득한다.

[실시예 9]

물을 술포란으로 바꾼것을 제외하고 실시예 8과 같은 방법으로 반응을 수행한다. 결과로, 63.4%의 PE, 10.8%의 D-PE, 1.4%의 T-PE 및 3.4%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액을 수득한다. B-PE는 검출할 수 없었다. 분석 결과 PE의 전환율은 16.3%이고 DP-E에 대한 선택성은 67.2%로 나타났다.

펌프를 사용하여 300g의 술포란을 반응 용기에 1시간 동안 넣고 또한 반응 혼합물의 온도를 150℃로 낮춘다. 이와 같이 하여 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화 하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 유출한다. 결과로, 17.9%의 PE, 8.7%의 D-PE, 1.3%의 T-PE 및 3.4%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 524g를 수득한다. D-PE/Pes의 비는 28%이다.

액체 용액을 상온으로 냉각하여 PEs를 결정화 하고 술포란은 여과하여 분리한다. 결과로 155g의 결정을 수득한다. 연속적으로, 실시예 1에서와 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두 번 시행하여 84.9%의 D-PE, 13.8%의 T-PE 및 0.9%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 38.0g을 수득한다.

[비교예 3]

반응 온도가 230℃이고 반응 시간이 200분이라는 것만을 제외하고 실시예 9와 같은 방법으로 반응을 수행한다. 결과로 52.2%의 PE, 12.3%의 D-PE, 5.0%의 T-PE 및 9.3%의 다른 생성물로 구성된 반응 혼합물을 수득한다. 결과는 PE의 전환율이 31.1%이고 D-PE에 대한 선택성이 42.2%로 나타났다. 그후, 반응 혼합물의 온도를 낮추어 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화 하고, 액체상 부분을 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해서 유출시킨다. 결과로 14.0%의 PE, 9.4%의 D-PE, 4.3%의 T-PE 및 7.8%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 552g를 수득한다. D-PE/Pes의 비는 26.4%이다.

실시예 9와 같은 방법으로 PEs의 결정을 술포란으로 부터 분리하고 그후 물을 사용하여 재결정화를 두번한다. 결과로, 62.0%의 D-PE, 37.1%의 T-PE 및 0.7%의 PE로 구성된 53.7g의 결정을 수득한다. 생성된 결정은 높은 T-PE 함량을 갖는 결정으로 나타났다.

그러므로, 본 비교예는 PE의 전환율이 31.1%까지 반응이 수행될 때 높은 T-PE 함량 및 낮은 순도 D-PE를 갖는 결정만을 수득할 수 있었다.

### [실시예 10]

인산 대신에 촉매로 인산 티타늄 10g을 사용했다는 것을 제외하고 실시예 8과 같은 방법으로 반응을 수행한다. 결과로 66.7%의 PE, 9.2%의 D-PE, 1.0%의 T-PE 및 2.4%의 다른 생성물로 구성된 반응 혼합물을 수득한다. 분석 결과 PE의 전환율은 12.5%이고 D-PE에 대한 선택성은 69.1%로 나타난다.

그후, 펌프를 사용하여 300g의 물을 1시간 동안 반응 용기에 담고 또한 반응 혼합물의 온도를 60°C로 낮춘다. 이와 같이 하여 반응하지 않은 PE의 일부를 결정화 하고, 반응 용기의 바닥에 있는 필터를 통해 액상 부분을 유출시킨다. 결과로 19.7%의 PE, 7.8%의 D-PE, 1.0%의 T-PE 및 2.0%의 다른 생성물로 구성된 액체 용액 483g을 수득한다. D-PE/PEs의 비누 25%이다.

연속해서 실시예 8에서 같은 방법으로 물을 사용하여 냉각에 의한 결정화를 두번 수행하여, 85.5%의 D-PE, 13.8%의 T-PE 및 0.9%의 PE로 구성된 높은 순도를 갖는 D-PE 결정 30.7g을 수득한다.

### [산업 이용]

본 발명에 따른 디펜타에리트리톨 제조과정은 지금까지 2차 형성으로만 제조할 수 있었던 디펜타에리트리톨 자체를 현저하게 및 우수한 효율로 제조할 수 있다. 상기 제법은 디펜타에리트리톨을 산업적 범위 및 작은 비용으로 제공하고, 쉽게 정제할 수 있고, 디펜타에리트리톨 합성 반응후 형성되는 불순물의 농도가 낮기 때문에 질이 우수하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

펜타에리트리톨을 산 촉매의 존재하 200°C~260°C의 온도에서 액체상의 상태에서 축합시키고; 반응 혼합물의 온도를 낮추어 펜타에리트리톨의 일부를 결정화 시키고; 반응 혼합물로부터 결정화된 펜타에리트리톨을 제거하여 증가된 농도의 디펜타에리트리톨을 함유하는 반응 혼합물을 수득하는 단계들로 이루어진 디펜타에리트리톨 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 펜타에리트리톨의 전환율이 25%이상 되기전에 반응 혼합물의 온도를 195°C 이하로 낮추는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 반응 혼합물중 디펜타에리트리톨 대 펜타에리트리톨의 중량비가 0.18 이상이 되기 전에 반응 혼합물의 온도를 195°C 이하로 낮추는 방법.

#### 청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 증가된 농도의 디펜타에리트리톨을 함유하는 반응 혼합물로부터 디펜타에리트리톨을 분리하는 단계가 추가로 포함되는 방법.

#### 청구항 5

펜타에리트리톨을 산 촉매의 존재하 액체상의 상태에서 축합시키고; 이러한 축합이 극성 용매의 존재하에서 수행되는 것으로 이루어진 디펜타에리트리톨의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 극성 용매의 유전율 상수가 상온에서 15~100의 값을 갖는 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 극성 용매가 디메틸포름아미드, 디메틸솔포시드, 트리부틸포스페이트, 술포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온, 물 또는 이들중 어느것과의 혼합물인 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 극성 용매가 술포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온, 또는 물인 방법.

#### 청구항 9

제5항 내지 제8항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 극성 용매가 반응 혼합물을 기준으로 하여 5~70%의 양인 방법.

#### 청구항 10

제5항에 있어서 반응 혼합물의 온도를 낮추어 펜타에리트리톨의 일부를 결정화 하고, 반응 혼합물로부터 결정화된 펜타에리트리톨을 제거하여 증가된 농도의 디펜타에리트리톨을 함유하는 반응 혼합물을 수득하는 단계들을 갖는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 펜타에리트리톨의 전환율이 25% 이상 되기전에 반응 혼합물의 온도를 낮추어 펜타에리트리톨의 일부를 결정화 하는 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 반응 혼합물의 온도를 40-60°C로 낮추는 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 증가된 농도의 디펜타에리트리톨을 함유하는 반응 혼합물로 부터 디펜타에리트리톨을 분리는 단계를 추가로 포함하는 방법.