



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월05일
(11) 등록번호 10-1279956
(24) 등록일자 2013년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07C 59/70</i> (2006.01) <i>C07C 51/367</i> (2006.01) <i>C08G 63/672</i> (2006.01)	(73) 특허권자 인드스페 케미칼 코포레이션 미국 펜실베니아 16050 페트롤리아 메인 스트리트 133
(21) 출원번호 10-2007-7026991	(72) 발명자 듀라이라지 라지 비. 미국 15146 펜실베니아주 먼로우빌 에지미드 드라 이브 123
(22) 출원일자(국제) 2006년04월13일 심사청구일자 2010년12월27일	택키 마이클 엔. 미국 15668 펜실베니아주 머리스빌 루드비히 로드 4969
(85) 번역문제출일자 2007년11월20일	(74) 대리인 유미특허법인
(65) 공개번호 10-2008-0027231	
(43) 공개일자 2008년03월26일	
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/013768	
(87) 국제공개번호 WO 2007/005086	
국제공개일자 2007년01월11일	
(30) 우선권주장 11/170,389 2005년06월29일 미국(US)	
(56) 선행기술조사문헌 EP01026146 A2*	

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법 및 그의 용도

(57) 요 약

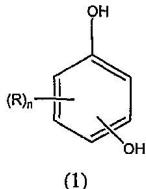
본 발명은, (a) 디하이드록시벤젠을 반응 조건 하에서, 할로아세트산을 첨가하지 않고 용액 상태의 할로아세트산의 염과 접촉시켜 폐닐렌 디옥시디아세트산의 염을 생성하는 단계; 및 (b) 선택적으로, 상기 폐닐렌 디옥시디아세트산의 염을 자유 폐닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 단계를 포함하는, 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법을 제공한다. 몇몇 실시예에서, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산(RDOA)은 약 70°C 내지 105°C의 온도에서 pH가 약 7 내지 약 11 범위인 반응 혼합물 중에서 레조르시놀과 소듐 클로로아세트산을 반응시킴으로써 제조된다. 반응 조건을 조절함으로써, 비교적 높은 수율(즉, 80% 보다 높은 수율)의 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산이 얻어진다. 정제된 상기 산은 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르의 합성에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

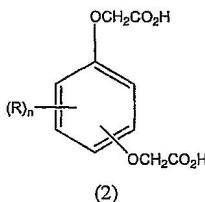
청구항 1

하기 단계를 포함하는 페닐렌 디옥시디아세트산(phenylene dioxydiacetic acid)의 제조 방법:

(a) 하기 식(1)로 나타내어지는 디하이드록시벤젠을, pH가 7 내지 11인 반응 조건 하에서, 외부의 할로아세트산을 첨가하지 않고 용액 상태의 할로아세트산(haloacetic acid)의 염과 접촉시켜 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 생성하는 단계; 및



(b) 상기 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 산과 접촉시킴으로써 하기 식(2)로 나타내어지는 자유(free) 페닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 단계:



상기 식에서, R은 하이드록실, 할로겐, 카르복실 기 또는 탄화수소 기를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타냄.

청구항 2

제1항에 있어서,

출발 물질로서 디하이드록시벤젠 염이 사용되지 않는 것을 특징으로 하는 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 할로아세트산의 염은 디하이드록시벤젠과 접촉시키기 전에 수산화물을 할로아세트산과 반응시킴으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

화학양론적 양의 상기 할로아세트산의 염을 디하이드록시젠피드와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

몰량으로 과량(molar excess amount)의 상기 할로아세트산의 염을 디하이드록시벤젠과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 할로아세트산의 염을 반응 혼합물에 단계적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

적절한 양의 알칼리성 용액을 첨가함으로써 반응 혼합물의 pH를 조절하는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산이 염화수소산, 황산 또는 무기산인 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 할로아세트산의 염이 소듐 모노클로로아세테이트 또는 소듐 모노브로모아세테이트인 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 디하이드록시벤젠이 레조르시놀이고, 상기 할로아세트산의 염이 소듐 클로로아세테이트인 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물이 8 내지 10 범위의 pH 값을 갖는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 12

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물이 8.5 내지 8.9 범위의 pH 값을 갖는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물을 70°C 내지 105°C 범위의 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물을 80°C 내지 95°C 범위의 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제9항에 있어서,

상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물을 85°C의 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 폐닐렌 디옥시디아세

트산의 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 디하이드록시벤젠이 레조르시놀, 하이드로퀴논, 또는 카테콜인 것을 특징으로 하는 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 17

레조르시놀을, 온도가 70°C 내지 95°C이고 pH가 8.5 내지 8.9인 조건에서 외부의 클로로아세트산을 첨가하지 않고 수용액 상태의 소듐 클로로아세테이트와 접촉시켜 소듐 1,3-페닐렌 디옥시디아세테이트를 생성하는 단계를 포함하는, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 소듐 클로로아세테이트는, 레조르시놀과 접촉시키기 전에 화학양론적 양의 수산화나트륨을 클로로아세트산과 반응시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

화학양론적 양의 소듐 클로로아세테이트를 레조르시놀과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

몰량으로 과량의 소듐 클로로아세테이트를 레조르시놀과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 21

제5항 또는 제20항에 있어서,

상기 몰량으로 과량이 20% 내지 30%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 22

제17항에 있어서,

소듐 클로로아세테이트를 단계적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 23

제17항에 있어서,

상기 pH를 8.5 내지 8.9로 유지하기 위해 수산화나트륨 수용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 24

제17항에 있어서,

산의 존재 하에서 상기 소듐 1,3-페닐렌 디옥시디아세테이트를 자유 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리에틸렌 테레프탈레이트("PET")로 대표되는 폴리에스테르 수지는 우수한 투명도, 기체 장벽성(gas barrier property), 안전성 및 위생성 등과 같은 우수한 기계적 성질 및 화학적 성질을 가진다. 따라서, 폴리에스테르 수지는 특히 식품 포장 분야에서, 예컨대 사출 성형된 프리폼의 스트레치 블로우 몰딩(stretch blow molding)에 의해 제조되는 병, 압출 성형된 시트의 열성형(thermoforming)에 의해 제조되는 트레이나 컵, 또는 상기 시트의 2축 연신(biaxial stretching)에 의해 제조되는 필름으로서 널리 사용되어 왔다.

[0003] PET는 에틸렌 글리콜과 테레프탈산의 축합에 의해 제조될 수 있다. 기체 장벽성을 증가시키기 위해, 중합 공정에서 레조르시놀 디옥시아세트산(RDOA) 또는 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산이 코모노머(co-monomer)로서 사용되었다. RDOA 모노머의 사용은 폴리에스테르, 폴리아미드 및 이들의 코폴리머의 장벽성을 높이는 데 효과적인 것으로 밝혀졌다.

[0004] RDOA는 두 가지 상이한 경로를 통해 제조르시놀로부터 합성될 수 있다. 제1 방법에서, 레조르시놀은 우선 레조르시놀의 비스(하이드록시에틸)에테르로 변환되고, 이것은 계속해서 산화되어 RDOA를 생성한다. 제2 방법에서, RDOA는 알칼리성 조건 하에서 레조르시놀과 클로로아세트산의 반응을 통해 직접 제조될 수 있다. 이들 두 방법 중, 클로로아세트산 경로가 보다 경제적이고 간단할 수 있지만, 클로로아세트산 경로를 통해 제조된 RDOA의 수율은 다양한 부산물로 인해 상대적으로 낮은 것이 보통이었다.

[0005] 따라서, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산(즉, RDOA) 및 그의 동족체를 비교적 높은 수율로 제조하는 방법이 요구되고 있다. 또한, 상기 방법에 의해 비교적 높은 순도의 제품이 생성되는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

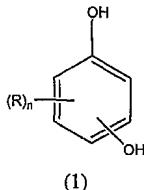
[0006] 전술한 요구는 본 발명의 여러 가지 태양에 의해 충족된다. 하나의 태양에서, 본 발명은 폐닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 반응 조건 하에서 할로아세트산(haloacetic acid)을 첨가하지 않고 디하이드록시벤젠을 용액 중의 할로아세트산의 염과 접촉시켜 폐닐렌 디옥시디아세트산의 염을 생성하는 단계; 및 선택적으로, 상기 폐닐렌 디옥시디아세트산의 염을 자유 폐닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 단

계를 포함한다.

- [0007] 몇몇 실시예에서, 디하이드록시벤젠은 레조르시놀, 하이드로퀴논 또는 카테콜이다. 출발 물질로서 디하이드록시벤젠 염을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 다른 실시예에서는, 디하이드록시벤젠을 접촉시키기 전에 수산화물과 할로아세트산을 반응시킴으로써 할로아세트산의 염이 형성된다. 몇몇 실시예에서, 상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물은 약 7 내지 약 11 범위의 pH 값, 약 8 내지 약 10, 또는 약 8.5 내지 약 8.9 범위의 pH 값을 가진다. 다른 실시예에서, 상기 접촉 단계에서 얻어지는 반응 혼합물은 약 70°C 내지 약 105°C, 약 80°C 내지 약 95°C, 또는 약 85°C의 온도로 유지된다. 몇몇 실시예에서, 화학양론적 양의 할로아세트산의 염을 디하이드록시벤젠과 접촉시킨다. 다른 실시예에서, 몰량으로 과량의 할로아세트산의 염을 디하이드록시벤젠과 접촉시킨다. 할로아세트산의 염은 반응 혼합물에 단계적으로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 과량의 몰량은 약 20% 내지 약 30%이다. 반응 혼합물의 pH는 적량의 알칼리성 용액을 첨가함으로써 조절될 수 있다. 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 자유 페닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 공정은 상기 염을 산과 접촉시킴으로써 이루어질 수 있는데, 이때의 산은 염화수소산, 황산, 또는 무기산일 수 있다. 몇몇 실시예에서, 할로아세트산의 염은 소듐 모노클로로아세테이트 또는 소듐 모노브로모아세테이트이다. 디하이드록시벤젠은 레조르시놀인 것이 바람직하고, 할로아세트산의 염은 소듐 클로로아세테이트인 것이 바람직하다.
- [0008] 또 다른 태양에서, 본 발명은 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법으로서, 레조르시놀과 소듐 클로로아세테이트를 수용액 중에서 클로로아세트산을 첨가하지 않고, 약 70°C 내지 약 95°C의 온도 및 약 8.5 내지 8.9의 pH에서 접촉시켜 소듐 1,3-페닐렌 디옥시디아세테이트를 생성하는 단계를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 소듐 1,3-페닐렌 디옥시디아세테이트를 자유 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산으로 변환하는 단계를 추가로 포함한다. 소듐 클로로아세테이트는, 레조르시놀과 접촉시키기 전에 화학양론적 양의 수산화나트륨을 클로로아세트산과 반응시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다.
- [0009] 또 다른 태양에서, 본 발명은 공중합된 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로서, 주성분으로서 테레프탈산 또는 그의 에스테르 유도체를 함유하는 디카르복시산 성분과, 공중합 가능한 성분으로서 청구의 범위 제1항의 방법으로부터 제조되는 페닐렌 디옥시디아세트산, 그리고 주성분으로서 에틸렌 글리콜을 함유하는 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 트랜스에스테르화 반응을 통해 축중합시키는 단계를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다. 배치 공정 또는 연속식 공정 중 어느 것이나 사용할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 부가적 태양 및 본 발명의 다양한 실시예에 의해 제공되는 이점 및 특징은 이하의 설명에 의해 명백해질 것이다.

실시예

- [0011] 이하의 설명에서, 개시되는 모든 수치는 그와 관련하여 "약" 또는 "대략"과 같은 용어의 사용과 무관하게 어림수이다. 그러한 수치는 1%, 2%, 5%, 또는 경우에 따라서는 10~20% 만큼 변동될 수 있다. 하한치, R^L 및 상한치, R^U 를 갖는 수치 범위가 개시될 때에는 언제나, 상기 범위 내에 들어가는 임의의 수가 구체적으로 개시된다. 특히, 다음과 같은 수치가 상기 범위 내에서 구체적으로 개시된다: $R = R^L + k \times (R^U - R^L)$, 여기서 k는 1%의 증분으로 1% 내지 100%의 가변 범위, 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 51%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 또한, 상기에서 정의된 2개의 수 R에 의해 정의되는 임의의 수치 범위도 구체적으로 개시된다.
- [0012] 본 발명의 실시예들은 페닐렌 디옥시디아세트산의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은, 반응 조건 하에서 할로아세트산을 첨가하지 않고 디하이드록시벤젠을 용액 중의 할로아세트산의 염과 접촉시켜 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 생성하는 단계; 및 선택적으로, 상기 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 자유 페닐렌 디옥시디아세트산으로 변환시키는 단계를 포함한다. 할로아세트산의 염은 상기 용액에 용해성이고 상기 용액은 물 또는 알코올인 것이 바람직하다. 반응 조건을 조절함으로써, 비교적 높은 수율로 페닐렌 디옥시디아세트산이 얻어진다. 몇몇 실시예에서는, 고순도 페닐렌 디옥시디아세트산이 얻어진다. "수율"이라는 용어는 이론적 양에 대해 얻어지는 산의 실제량의 퍼센트로 정의된다. 일반적으로, 상기 페닐렌 디옥시디아세트산의 수율은 약 70% 이하이다. 몇몇 실시예에서, 상기 수율은 약 75%보다 높다. 다른 실시예에서, 상기 수율은 약 80%보다 높다. 특정한 반응 조건 하에서, 상기 수율은 약 85%보다 높거나, 심지어 약 90%보다 높다.
- [0013] 적합한 디하이드록시벤젠은 하기 식(1)로 나타내어진다:

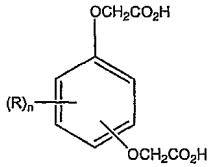


(1)

[0014]

상기 식에서, R은 하이드록실, 할로겐, 카르복실 기 또는 탄화수소 기이고, n은 0 내지 3의 정수이다. 상기 탄화수소 기는 각각 1~4개의 탄소 원자를 가지는 것이 바람직하다. 식(1)의 디하이드록시벤젠의 예로는, 제한되지는 않지만, 레조르시놀, 하이드로퀴논 및 카테콜이 포함된다. 레조르시놀은 치환되지 않은 것일 수도 있고 치환된 것일 수 있다. 치환된 레조르시놀의 예로는, 제한되지는 않지만, 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀, 5-프로필레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 4-에틸레조르시놀, 4-프로필레조르시놀, 2-에틸레조르시놀, 2-프로필레조르시놀, 및 2-부틸레조르시놀이 포함된다. 적합한 염으로는 임의의 1가의 금속염이 포함된다. 상기 염은 물 또는 알코올에 용해성인 것이 바람직하다. 1가의 금속의 예는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs와 같은 알칼리 금속이다.

[0016] 상기 방법으로부터 제조되는 페닐렌 디옥시디아세트산은 하기 식(2)로 나타내어지며, 여기서 R과 n은 앞에 정의되어 있다.



(2)

[0017]

상기 산의 구체적 예로는, 제한되지는 않지만, 1,2-페닐렌 디옥시디아세트산, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 1,4-페닐렌 디옥시디아세트산, 2-메틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 5-메틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 6-메틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 5-에틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 6-에틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 5-메톡시-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 6-메톡시-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 4-메틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 4-에틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 4-프로필-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 2-에틸-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 4-클로로-1,2-페닐렌 디옥시디아세트산, 4-클로로-1,3-페닐렌 디옥시디아세트산, 2-클로로-1,4-페닐렌 디옥시디아세트산, 2-메틸-1,4-페닐렌 디옥시디아세트산, 및 2-에틸-1,4-페닐렌 디옥시디아세트산이 포함된다.

[0019] 할로아세트산의 염으로 적합한 것은 수용성이고 디하이드록시벤젠과 반응하여 페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 형성할 수 있는 것이면 어느 것이나 포함된다. 할로아세트산의 염은 하기 식(3)으로 나타내어질 수 있다:

[0020] XCH_2COOM (3)

[0021] 상기 식에서, X는 플루오르, 염소, 브롬 및 요오드와 같은 할로겐이다. 바람직하게, X는 염소 또는 브롬이다. M은 IA족 금속과 같은 1가의 금속이다. 바람직하게, M은 Li, Na, K 또는 Rb이다. 상기 염은 다음 반응에 의해 제조될 수 있다:

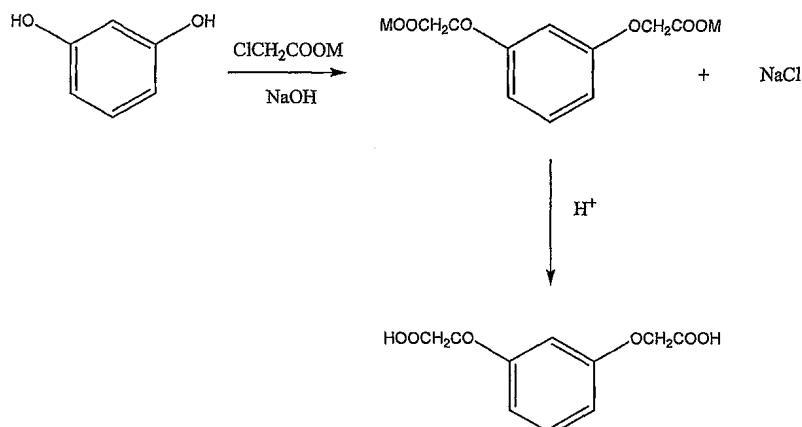


[0023] 본 발명의 몇몇 실시예에서, 클로로아세트산과 같은 외부의 할로아세트산은 반응 혼합물에 첨가되지 않는데, 왜냐하면 그의 염이 대신에 사용되기 때문이다. 몇몇 실시예에서는 염이 아닌 디하이드록시벤젠이 사용되지만, 다른 실시예에서는 부분적 또는 총체적으로 디하이드록시벤젠 대신에 디하이드록시벤젠의 염을 사용할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 반응 혼합물의 pH는 약 7 내지 약 11 범위, 바람직하게는 약 8 내지 약 10 또는 8.5 내지 약 9 범위이다. 다른 실시예에서, 반응 혼합물의 온도는 약 70°C 내지 약 105°C, 바람직하게는 약 85°C 내지 약 95°C의 범위, 또는 약 85°C이다.

[0024] 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산은 다음과 같은 반응 스킴(scheme)에 따라 제조될 수 있다. 이하의 반응에서, 레조르시놀은 수산화나트륨과 반응하여 원위치에서(*in situ*) 소듐 레조르시놀을 형성한다. 이어서, 상기 원위치

에서 생성된 소듐 레조르시놀은 클로로아세트산의 염과 반응하여 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산의 염을 형성한다. 자유 산은 상기 염을 황산과 같은 염과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이, 원위치에서 생성된 소듐 레조르시네이트는, 반응 혼합물에 외부의 소듐 레조르시네이트를 제공하되 바람직하게는 반응함에 따라 계속적으로 보충되는 낮은 농도로 제공함으로써 클로로아세트산의 염으로 대체될 수 있다.

"낮은 농도"라 함은 소듐 레조르시네이트가 클로로아세트산의 염과 반응하여 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산을 형성하는 데 필요한 화학양론적 양의 약 50% 미만인 것을 의미한다. 몇몇 실시예에서, 상기 농도는 약 20% 미만, 약 10% 미만, 또는 약 5% 미만이다. 다른 실시예에서, 상기 농도는 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만이다.



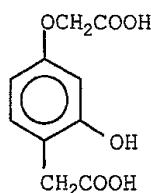
[0025]

[0026] 상기 반응 스크임에 따라, 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산을 다음 두 단계로 제조할 수 있다: (1) 소듐 클로로아세테이트의 형성; 및 (2) 소듐 클로로아세테이트와 레조르시놀 또는 그의 염의 반응. 상기 방법의 제1 단계에서, 클로로아세트산을 용기에 투입하고, 물과 혼합하여 수용액을 얻는다. 이 용액을 실온 미만이되 0°C보다 높은 온도로 냉각한다. 이 온도는 약 5°C 내지 약 30°C, 10°C 내지 20°C가 바람직하다. 냉각된 클로로아세트산 용액에 수산화나트륨 수용액을 1시간에 걸쳐 적하하여 첨가한다. 소듐 클로로아세테이트를 형성하기 위해 NaOH는 정밀한 양으로 첨가한다. 소듐 클로로아세테이트 용액을 필요로 할 때까지 냉각된 상태로 유지시킨다.

[0027] 상기 방법의 제2 단계에서, 반응 용기에 레조르시놀을 투입한다. 물을 첨가하여 수용액을 만들고, 제1 단계에서 제조된 소듐 클로로아세테이트 용액의 일부를 용기에 첨가한다. 반응 용기에 첨가되는 소듐 클로로아세테이트의 양은 변동될 수 있다. 초기에 화학양론적 양을 첨가하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 다시 말하면, 레조르시놀 1몰당 2몰 당량의 소듐 클로로아세테이트를 첨가한다. 이어서, 용기와 그 내용물을 반응 온도까지 가열한다. 내용물이 환류를 일으키는 대략적인 온도 범위인 70~105°C의 온도에서 상기 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 70~95°C, 가장 바람직하게는 약 85°C이다. 상기 반응 온도가 도달하면, pH가 표적치에 유지되도록 수산화나트륨 수용액을 첨가한다. 이 반응은 7.2~11의 pH 범위에서 성공적으로 수행되었지만, 약 8.5 내지 약 8.9 범위의 pH를 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0028] pH 제어가 중요하다고 밝혀졌다. 임의의 적합한 고품질 pH 프로브를 사용할 수 있지만, Orion Research Corporation 제품인 Orion Ross pH 프로브가 특히 적합하다. 반응이 진행됨에 따라, RDOA의 수중 용해도 한계를 초월하여 벗어나게 된다. 이 현상이 일어날 때, RDOA는 pH 프로브 상에 도금되어 나오기 시작하여, 판독에 오류를 일으킨다. 이러한 이유에서, 응답이 빠르고 사용시 플러싱(fushing)될 수 있는 프로브가 바람직하다.

[0029] pH와 온도 중 어느 하나가 지나치게 높으면 RDOA의 재배열(rearrangement) 생성물인, 하기 식(4)로 나타내어지는 부산물이 형성된다.



(4)

[0031] 상기 부산물은 기술적으로 3-하이드록시-4-(카르복시메틸)페녹시아세트산("HCPA")라 지칭된다. 이것이 상기 반응 조건을 주의깊게 제어해야 하는 또 다른 이유이다. 이러한 이유에서, 상기 반응이 더 높은 온도에서 가속화

되지만, 온도는 105°C 이하로 유지되어야 한다. 또한, pH는 11 미만, 바람직하게는 10 미만으로 유지되어야 한다.

[0032] NaOH의 첨가시, 일단 pH가 안정화되면, 소듐 클로로아세테이트의 두 번째 부분을 첨가한다. 앞서 언급한 바와 같이, 소듐 클로로아세테이트는 임의의 비율로 첨가될 수 있지만, 몰 비로 1:0.15:0.15에 해당하는 3 단계로 첨가를 행하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 몰 량으로 약 20~30% 초과량의 클로로아세트산이 최적 수율을 가져오는 것으로 밝혀졌다. 소듐 클로로아세테이트의 두 번째 부분이 첨가된 후, pH의 조절에 필요한 바에 따라 NaOH 용액을 다시 적하하여 가한다. NaOH를 추가로 가하지 않아도 pH가 안정화되었을 때, 소듐 클로로아세테이트의 최종 부분을 첨가한다. 마지막으로 pH가 제어되고 안정화되었을 때, 무기산을 첨가하여 형성되는 RDOA를 침전시킨다. RDOA를 정제하기 위해 무기산을 이용하는 것은 미국특허 제6,313,666호에 개시되어 있고, 상기 특허는 그 전체가 원용되어 본 명세서에 포함된다.

[0033] 몇몇 실시예에서, 침전을 위한 pH 저하를 위해 황산 및 염화수소산이 사용된다. 두 가지 산 중에서, 염화수소산이 바람직한데, 그것은 합성 과정에서 생성되는 것과 동일한 염인 염화나트륨이 생성되기 때문이다. 따라서, 두 가지 염의 혼합물을 폐기해야 하는 문제가 배제된다.

[0034] RDOA 생성물은 정제된 재료를 얻기 위해 여과 및 세척에 의해 회수될 수 있다. RDOA는 두 가지 순도 규격, 즉 크루드(crude) 및 고순도로 분류될 수 있다. 상기 둘 사이의 차이는 크루드는 재결정되지 않은 것인 반면, 고순도 물질은 에틸알코올 또는 다른 유기 용매 중에서 재결정된 것이다.

[0035] 전형적으로, 크루드 RDOA는 레조르시놀 모노산(옥시아세트산)("RMOA") 및 HCPA를 각각 15 중량%까지 함유할 수 있다. 재결정을 행하면 HCPA 함량이 60% 만큼 감소되고 RMOA가 75% 만큼 감소된다. 결정화 용매로서 에탄올이 사용되었을 때 RDOA의 에틸에테르 중 약 2~4%가 재결정 물질에서 발견된다. 재결정을 위한 용매로는 에탄올, 에탄올/물, 메탄올, 메탄올/물, 툴루엔, 크릴렌과 같은 용매가 적합하고 이 목적에 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이것은 배타적인 것은 아니며; 임의의 저급 알코올이 개결정용으로 적합하고, 이 목적에 사용될 수 있다. 얻어지는 물질의 융점은 192~194°C이고, 순도는 크루드의 경우 98.5% 또는 재결정되었을 때는 99.8%이다.

[0036] 상기 공정에서 제조된 1,3-페닐렌 디옥시디아세트산과 같은, 정제된 페닐렌 디옥시디아세트산는 폴리에스테르의 합성에 사용될 수 있다. 폴리에스테르 합성 방법으로는 많은 방법이 존재한다. 그러한 방법의 예는 미국특허 제6,239,249호에 개시되어 있고, 상기 특허 개시 내용은 전체가 원용되어 본 명세서에 포함된다. 구체적으로, 폴리에스테르 수지는 주성분으로서 테레프탈산 또는 그의 에스테르 유도체를 함유하는 디카르복시산 성분과, 주성분으로서 에틸렌 글리콜을 함유하는 디올 성분의 중축합으로부터 제조될 수 있다. 즉, 주성분으로서 테레프탈산을 함유하는 디카르복시산 성분과, 주성분으로서 에틸렌 글리콜을 함유하는 디올 성분을 에스테르화 반응 탱크에서 에스테르화하고, 얻어지는 에스테르화 반응 생성물을 중축합하기 위해 중축합 반응 탱크로 이송하는 직접 중합법; 주성분으로서 테레프탈산의 에스테르 유도체를 함유하는 디카르복시산 성분과, 주성분으로서 에틸렌 글리콜을 함유하는 디올 성분을 트랜스에스테르화 반응 탱크에서 트랜스에스테르화 반응시키고, 얻어지는 트랜스에스테르화 반응 생성물을 중축합하기 위해 중축합 반응 탱크로 이송하는 트랜스에스테르화법; 주성분으로서 테레프탈산을 함유하는 디카르복시산 성분을, 슬러리 제조 탱크에서 주성분으로서 에틸렌 글리콜을 함유하는 디올 내에 분산시킴으로써 얻어지는 슬러리를, 에스테르화 반응 탱크에서 앞에서 언급한 바와 같이 얻어지는 에스테르화 반응 생성물 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물에 연속적으로 첨가하여 상압 하에 에스테르화하고, 얻어지는 반응 생성물을 중축합을 위해 연속적 및/또는 단계적으로 중축합 반응 탱크로 이송하는 연속적 직접 중합법 중 임의의 방법일 수 있다. 또한, 중축합에 의해 얻어진 수지는 통상적으로 중축합 반응 탱크의 저면에 제공된 인출용 개구부로부터 스트랜드(strand)의 형태로 인출되고, 물로 세척하는 동안 또는 세척 후 펠릿 형태를 갖도록 커터에 의해 절단된다. 중축합 후 펠릿을 열처리하여 고체 상태 중합을 행하면, 더 높은 중합도를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 부산물로서 아세트알데히드 및 저분자량 올리고머와 같은 물질의 형성을 감소시킬 수 있다.

[0037] 전술한 제조 방법에서, 에스테르화 반응은 에스테르화 촉매, 예를 들면 경우에 따라 요구되는 바와 같이 삼산화이안티몬, 안티몬, 티타늄, 마그네슘 또는 칼슘과 같은 에스테르화용 촉매의 존재 하에서 0~약 3 kg/cm²G 범위의 압력으로 약 200°C 내지 약 270°C의 온도에서 수행된다. 중축합 반응은 중축합용 촉매, 예를 들면 이산화게르마늄, 사산화게르마늄 또는 삼산화이안티몬과 같은 금속 산화물, 또는 게르마늄, 안티몬, 아연, 티타늄 또는 코발트와 같은 금속의 유기산염, 및 인산, 아인산 또는 알킬 포스페이트와 같은 안정화제의 존재 하에서, 약 0.1~약 10 mmHg의 감압 하에 약 240°C 내지 약 290°C의 온도에서 수행된다. 또한, 고체 상태 중합은, 약 120

℃ 내지 약 200℃의 온도에서 1분 이상 가열하여 예비 결정화를 행한 후, 질소 가스와 같은 불활성 가스의 분위기에서 및/또는 약 0.1~약 10 mmHg의 감압 하에 약 180℃ 내지 약 240℃의 온도에서 수행된다.

- [0038] 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법에서, 페닐렌 디옥시디아세트산은 디카르복시산 성분 중의 공중합 성분으로서 디올 성분에 용해된 용액의 형태로 반응 시스템에 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 공중합은 안정적으로 수행될 수 있으며, 따라서 안정한 품질을 가진 폴리에스테르 수지의 제조가 가능해진다.
- [0039] 여기서, 용해시키는 데 사용할 디올 성분은, 그것이 에틸렌 글리콜 또는 공중합에 사용할 또 다른 디올 성분이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는 에틸렌 글리콜이고, 페닐렌 디옥시디아세트산에 대한 용액 중에 용해시킬 디올 성분의 몰비는, 상기 용액의 용해도 및 유동성을 감안할 때 바람직하게는 2~12, 보다 바람직하게는 2.5~8, 특히 바람직하게는 3.5~5이다. 상기 용해는 50~180℃ 범위의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0040] 전술한 페닐렌 디옥시디아세트산 용액을 반응 시스템에 첨가하는 공정에 관하여, 에스테르화 반응 또는 트랜스에스테르화 반응의 시작시 또는 도중에 상기 용액을 에스테르화 반응 탱크에 첨가하는 방법, 또는 생성물이 에스테르화 반응 탱크로부터 중축합 반응 탱크로 이송되도록 통과하는 이송 파이프에서 에스테르화 반응 탱크 내, 또는 생성물이 이송되는 중축합 반응 탱크 내의 에스테르화 반응 생성물 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물에 상기 용액을 첨가하는 방법 등을 언급할 수 있다. 이들 방법 중, 상기 용액을 에스테르화 반응 생성물 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물에 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 용액은 바람직하게 30~150℃, 보다 바람직하게는 50~100℃의 온도에서 반응 시스템에 첨가된다.
- [0041] 특히 바람직하게는, 디올 성분 중에 용해된 페닐렌 디옥시디아세트산을 가진 용액은, 페닐렌 디옥시디아세트산을 제외한 디카르복시산 성분과 디올 성분의 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응의 개시 후, 및 중축합 반응의 개시 전, 중축합용 촉매가 첨가되지 전에 안정화제로서 인화합물을 첨가한 후, 임의의 시점에 얻어지는 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물의 존재 하에서 상기 반응 시스템에 첨가되고, 그 결과 이물질의 형성이 감소될 수 있다.
- [0042] 전술한 바와 같이, 중축합 반응의 개시 전에 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응이 개시된 후 임의의 시점에 얻어진 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물의 존재 하에서 용액을 첨가하는 것은 구체적으로, 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 직후, 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 도중, 또는 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응의 완결 후에, 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물을 에스테르화 반응 탱크로부터 중축합 반응 탱크로 이송하는 이송 파이프로 에스테르화 반응 탱크 또는 중축합 반응 탱크에 첨가하는 것을 나타낸다. 이들 중, 생성물이 이송되기 전에 중축합 반응 탱크에서 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응이 완결된 후, 상기 용액을 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 생성물에 첨가하는 것이 더 바람직하다.
- [0043] 페닐렌 디옥시디아세트산 용액을 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 이전 또는 개시 시점에서 에스테르화 반응 탱크에 첨가하는 경우, 또는 반응 생성물을 중축합 반응 탱크에 이송하기 전에 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 반응 반응이 완결된 후 에스테르화 반응 탱크에 첨가하는 경우, 페닐렌 디옥시디아세트산은 열에 의해 분해되기 쉽고, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 색조가 불량한 것이 되기 쉽다.
- [0044] 인화합물을 첨가한 후, 그리고 중축합용 촉매를 첨가하기 전에 페닐렌 디옥시디아세트산을 첨가하는 공정에 관하여, 구체적으로, 상기 용액은 인화합물을 첨가한 후 바람직하게는 적어도 5분, 보다 바람직하게는 적어도 10분에 첨가되고, 중축합용 촉매는 상기 용액이 첨가된 후 바람직하게는 적어도 5분, 보다 바람직하게는 적어도 10분에 첨가된다. 인화합물 및 중축합용 촉매를, 각각 전술한 디올 성분, 바람직하게는 에틸렌 글리콜에 용해된 용액 형태로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0045] 사용할 인화합물은, 예를 들면 인산, 아인산, 하이포인산이나 폴리인산, 또는 이들의 에스테르, 또는 포스핀이나 아인산염일 수 있다. 그 양은 폴리에스테르 수지의 이론적 수율을 기준으로 하는 인화합물로서, 바람직하게는 20~400ppm, 특히 바람직하게는 40~340ppm이다.
- [0046] 사용할 중축합용 촉매는 위에서 정의한 바와 같으며, 그 양은 폴리에스테르 수지의 이론적 수율을 기준으로 하는 사용할 화합물로서, 바람직하게는 10~400ppm, 특히 바람직하게는 30~300ppm이다.
- [0047] 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지에 관하여, 사출 성형에 의해 얻어지는 프리폼은 스트레치블로우 몰딩 처리되거나, 압출 성형에 의해 얻어지는 시트는 열성형 처리되어, 예를 들면, 트레이 및 용기로 성형되고, 또는 상기 시트는, 예를 들면 필름을 얻기 위해, 2축 연신 처리된다.

[0048] 특히, 폴리에스테르 수지는 예열 후, 사출 성형에 의해 얻어지는 프리폼의 2축 연신을 행하는 콜드 패리슨법 (cold parison method)과 같은 블로우 몰딩에 의해 병을 제조하는 데 적합하다. 상기 병은 탄산 음료, 과일 주스, 알코올 음료, 차, 미네랄 워터와 같은 음료 및 간장, 우스터 소스(Worcestershire sauce), 스위트 사케 (sweet sake) 및 드레싱과 같은 액체 조미료용 용기로서 적합하게 사용된다.

[0049] 이하의 실시예는 본 발명의 실시 형태를 예시하기 위해 제시된다. 모든 수치는 어렵수이다. 수치의 범위가 주어지는 경우, 그것은 언급한 범위를 벗어나는 실시 형태도 본 발명의 범위에 포함될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 각 실시예에서 특정한 구체적 사항은 본 발명의 필수적 특징으로 간주해서는 안된다.

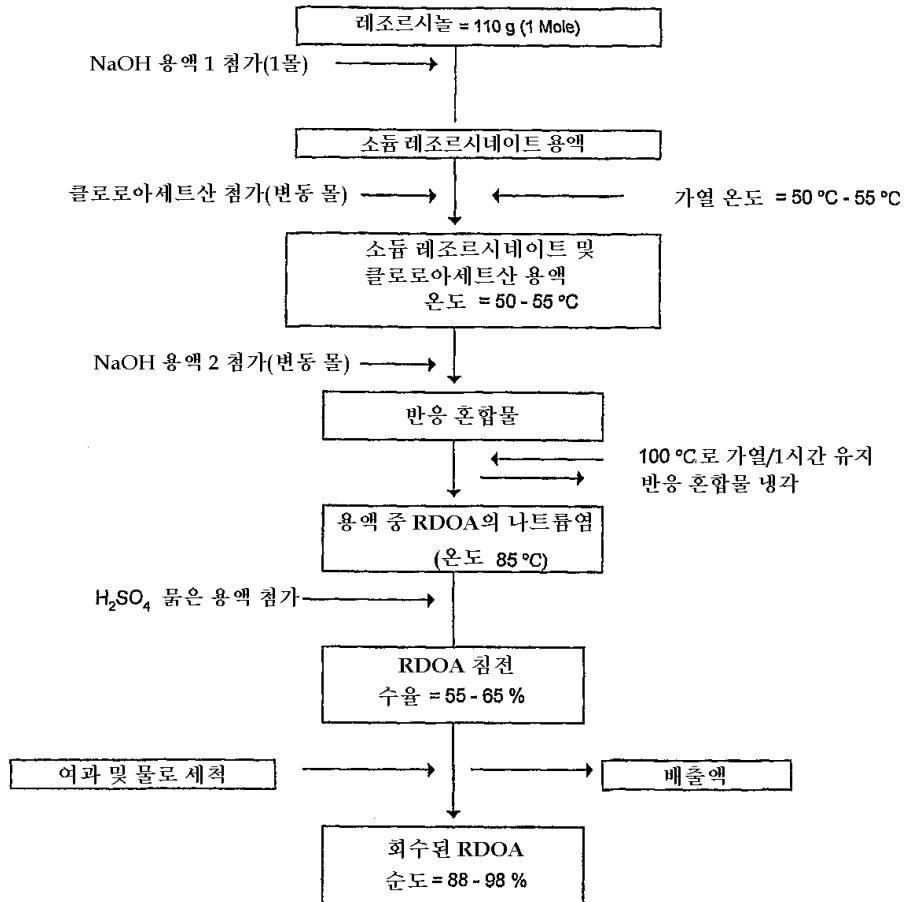
[0050] 실시예

[0051] 소듐 클로로아세테이트의 제조: 자석식 교반기, 온도계 및 첨가 깔때기가 장착된 등근 바닥 플라스크 내에, 물에 용해된 클로로아세트산을 주입했다. 클로로아세트산 용액을 교반하면서 NaOH 용액을 적하하여 가했다. 상기 용액을 용기 내에서 열음/물로 냉각했다. 용액의 온도를 30°C 미만으로 유지하도록 주의를 기울였다. 이 조건 하에서 클로로아세트산이 가수분해되어 글리콜산으로 변하는 것을 억제했다. 이와 같이 제조된 소듐 클로로아세테이트는 냉장고에서 수일간 안정하다.

[0052] 실시예 1

[0053] 기계식 교반기, 냉각 응축기, 온도계 및 첨가 깔때기가 장착된 500ml 반응 용기 내에, 물 45g에 용해된 수산화나트륨 16g(NaOH, 0.4 mole)을 주입했다. 이어서, 질소 qsdn1rl 하에 레조르시놀 22g(0.2 mole)을 첨가하고, 고르게 교반하여 레조르시놀의 디소듐염을 형성했다. 그 후, 클로로아세트산 38g(0.4 mole)을 첨가하고 완전히 혼합했다. 반응 혼합물을 약 50~55°C까지 가열한 다음, 중류수 45g에 용해된 NaOH 16g으로 제조된 수용액을 이 온도에서 30분 동안에 걸쳐 서서히 첨가했다. 상기 첨가 후, 반응 혼합물을 환류 상태(95~100°C)까지 가열하고, 이 환류 조건에서 60분간 유지시켰다. 그런 다음, 반응 혼합물을 약 80~85°C로 냉각했다. 얻어지는 생성물은 슬러리로 보였다. 이어서, 농황산 36.8g(0.38 mole)과 중류수 20g의 용액으로 제조된 묽은 황산을, 레조르시놀 디옥시아세트산의 나트륨염을 함유하는 반응 슬러리 내에 80~85°C에서 서서히 첨가했다. 상기 산성화 단계 후 용액의 pH는 약 0.5~2.0 범위였다. 산성화 공정중에, 레조르시놀 디옥시아세트산의 결정이 용액으로부터 분리되기 시작했다.

[0054] 그 후, 상기 산성화 반응 혼합물을 실온까지 냉각했다. 침전된 결정을 여과하고, 중류수 160g으로 세척했다. 마지막으로, 습윤 상태의 생성물을 우선 대기압 조건 하에 건조한 다음, 약 50~70°C에서 진공 건조하여 크루드 레조르시놀 디옥시아세트산(RDOA)을 얻었다. 상기 공정을 이하에 프로세스 스Kim 1로 나타낸다. 일반적으로, 이 프로세스에 기초한 수율은 55~65 중량% 범위에서 변동된다. RDOA의 순도와 아울러, 상기 크루드 반응 혼합물에 존재하는 레조르시놀 모노(옥시아세트산)(RMOA) 및 3-하이드록시-4-카르복시메틸페녹시아세트산(HCPA)과 같은 다른 불순물을 판정하기 위해 NMR 분석을 행했다.

프로세스 스킵 1

[0055]

[0056] 실시예 2 내지 4

[0057] 소듐 레조르시네이트와, 변동 몰비의 클로로아세트산으로부터 레조르시놀 디옥시아세트산을 합성하는 상세한 사항이 하기 표 1에 제시된다. 이들 실시예도 상기 프로세스 스킵 1에 예시된 방법을 기초로 한다.

[0058]

<u>표 1</u>								
레조르시놀 디옥시아세트산(RDOA)의 합성								
(포트 내 소듐 레조르시네이트 및 클로로아세트산; 프로세스 스킵 1)								
실시예	1		2		3		4	
원료	mole	g	mole	g	mole	g	mole	g
레조르시놀	0.2	22	0.2	22	0.2	22	0.2	22
NaOH 용액 1(레조르시놀 용)	0.4	16	0.4	16	0.4	16	0.4	16
클로로아세트산	0.4	38	0.44	41.6	0.5	47.5	0.54	51
NaOH 용액 2(반응용)	0.4		0.44		0.5		0.54	
묽은 H_2SO_4 (중화용)	0.38		0.38		0.38		0.38	
반응 조건								
NaOH 첨가 온도(°C)	50 - 55		50 - 55		50 - 55		50 - 55	
NaOH 첨가 시간(분)	60		155		168		168	
클로로아세트산의 몰 초과량(%)	0		10		25		35	
산 첨가 온도(°C)	80 - 85		80 - 85		80 - 85		80 - 85	
생성물 수율(RDOA)								
예상 수율(이론치, g)	45.2		45.2		45.2		45.2	
실제 수율(g)	27.6		29.8		27.2		26.4	
실제 수율(%)	61		66		60		58	

용점(℃)	187 - 192	187 - 193	188 - 192	188 - 192		
생성물의 NMR 분석(중량%)						
RDOA	98.2	89	91	95		
RMOA	2.8	3.2	2.5	3		

[0059] 프로세스 스크립트 1로부터 얻어진 RDOA 수율은 약 58% 내지 약 66%의 범위로 비교적 낮은 것으로 관찰되었다. 상기 반응에서 사용된 클로로아세트산의 양이 레조르시놀의 1몰당 필요로 하는 화학양론적 양보다 높지만(35 mole% 초과), RDOA 수율은 이 프로세스를 통해 향상되지 않았다.

[0060] 실시예 7

[0061] 교반기, 응축기, 온도계, pH 프로브 및 첨가 깔때기가 장착된 500ml 등근 바닥 플라스크 내에, 레조르시놀 22g(0.2 mole) 및 소듐 클로로아세테이트 용액(클로로아세트산 38g, 수산화나트륨 16g 및 물 45g을 사용하여 제조됨) 0.4 mole을 주입했다. 혼합물을 약 100°C까지 가열했다. 이어서, 수산화나트륨 수용액(수산화나트륨 16g과 물 45g으로 제조됨) 0.4 mole을 상기 레조르시놀과 소듐 클로로아세테이트 용액에 서서히 첨가했는데, 첨가하는 동안 pH가 8.2로 유지되도록 했다. NaOH 용액의 첨가 시간은 약 75~80분이었다. 그런 다음, 반응 혼합물을 95~100°C에서 추가로 30~60분 동안 교반했다. 이어서, 상기 혼합물을 약 85~90°C로 냉각하고, 묽은 황산 용액 0.38 mole을 적하하여 pH가 약 0.5~1.0이 되도록 했다. 상기 용액을 실온까지 냉각하고, 분리되는 결정을 여과하고, 물로 세척한 다음 건조했다. RDOA 물질의 생성물 수율, 용점 및 NMR 분석 결과를 표 2에 제시한다.

[0062] 실시예 8 내지 10

[0063] 소듐 클로로아세테이트의 물량을 증가시키고, 반응 pH를 8.2로 유지하면서 실시예 7의 과정을 반복했다. 이들 실험으로부터 얻어진 결과를 표 2에 제시한다.

[0064]

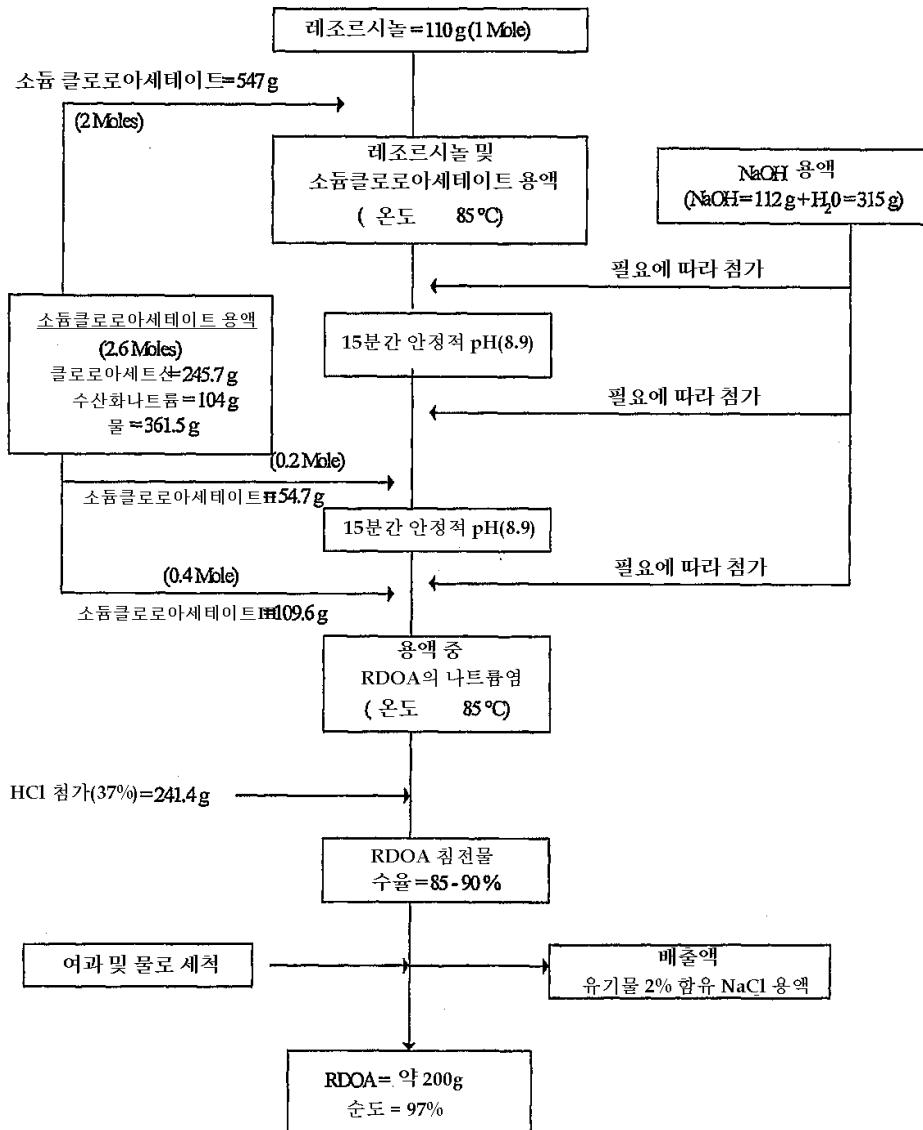
표 2				
소듐 클로로아세테이트를 사용한 레조르시놀 디옥시아세트산(RDOA)의 합성				
pH = 8.2에서 소듐 클로로아세테이트 양의 변동이 RDOA 수율에 미치는 영향				
실시예	7	8	9	10
<u>원료</u>				
레조르시놀	0.2	0.2	0.5	0.5
소듐 클로로아세테이트	0.4	0.45	1.2	1.3
수산화나트륨 용액	0.4	0.4	1.2	1.2
묽은 H ₂ SO ₄ (중화용)	0.38	0.38	1.2(HCl)	1.2(HCl)
<u>반응 조건</u>				
온도(℃)	100	102	95	95
반응 혼합물의 pH	8.2	8.2	8.2	8.2
클로로아세테이트의 물 초과량(%)	0	12.5	20	30
클로로아세테이트 첨가 단계(#)	1	2	3	3
산 첨가 온도(℃)	90 - 95	90 - 95	90 - 95	90 - 95
<u>생성물 수율(RDOA)</u>				
예상 수율(이론치, g)	45.2	45.2	113.1	113.1
실제 수율(g)	36.4	37.7	93.1	89.1
실제 수율(%)	80	83	82	79
용점(℃)	184 - 200	187 - 191	182 - 190	182 - 189
<u>생성물의 NMR 분석(중량%)</u>				
RDOA	61	95.6	87	98
RMOA	13	2.6	11	11
HCPA	0.6	0	0.5	0.5

[0065] 표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 소듐 클로로아세테이트를 사용하는 것은 레조르시놀 디옥시아세트산 수율을 향상시키는 것으로 나타난다.

실시예 11

[0067] pH의 영향과 아울러, 30% 몰 초과량의 소듐 클로로아세테이트를 제조에 사용하는 것이 RDOA의 수율에 미치는 효과를 판정하기 위해, 다음과 같은 실험을 행했다. 이들 실험에서, 소듐 클로로아세테이트와 수산화나트륨의 3 단계 첨가 공정을 실시했다. 이들 제조는 하기 프로세스 스Kim 2에 예시되어 있는 절차를 기초로 했다.

프로세스 스Kim 2



0068]

[0069] 교반기, 응축기, 온도계, pH 프로브 및 첨가 깔때기가 장착된 반응 용기 내에, 레조르시놀 55g(0.5 mole) 및 소듐 클로로아세테이트 용액(클로로아세트산 94.5g(1 mole), 수산화나트륨 40g 및 물 112.5g를 사용하여 제조됨) 247.1g를 주입했다. 상기 용액을 질소 분위기 하에서 교반하고, 약 85~95°C까지 가열했다. 이어서, 수산화나트륨 용액(수산화나트륨 48g을 물 135g에 용해하여 제조함)의 제1 부분을 반응 혼합물의 pH가 8.2(또는 미리 설정한 값)로 유지되도록 적하하여 첨가했다. 반응 용액이 8.2에서 15분간 안정하게 유지됐을 때, 소듐 클로로아세테이트 용액의 제2 투입량(0.1 mole, 24.7g)을 반응 혼합물에 첨가했다. 그런 다음, 수산화나트륨 용액의 제2 부분(첨가 깔때기에 미리 준비한 것)을 약 8.2의 pH에서 적하하여 첨가했다. pH가 8.2에서 15분간 안정하게 유지되는 것을 판정한 후, 소듐 클로로아세테이트 용액(0.1 mole, 24.7g)을 세 번째로 첨가했다. 첨가 깔때기에 남아있는 잔류 수산화나트륨 용액을 85~95°C에서 적하하여 첨가했다. 수산화나트륨을 첨가하는 동안, 반응 혼합물의 온도와 pH를 일정하게 유지했다.

[0070] 반응 혼합물의 온도를 약 85°C로 낮춘 다음, 레조르시놀 디옥시아세트산을 나트륨염으로부터 방출하기 위해 염화수소산 용액(1.2 mole)을 적하하여 첨가했다. 산 첨가 후 반응 혼합물의 최종 pH는 0.5 내지 1.0이었다. 반응 혼합물을 산성화한 후, 실온으로 냉각했다. 분리된 결정을 여과하고, 냉수로 세척하고 주변 조건 하에서 건조한 다음 진공 건조했다.

[0071] 수율은 89.7g(이론 수율의 79.45)이었다. 융점은 191~193°C인 것으로 판명되었다. 생성물의 NMR 분석 결과, 추가적 정제를 행하기 전 순도가 98%인 것으로 나타났다.

[0072] 실시예 12 내지 15

[0073] 동일한 몰 비의 레조르시놀과 소듐 클로로아세테이트(1:2.6 mole), 및 동일한 온도를 유지함으로써 실시예 11의 과정을 여러 번 반복했다. 반응 혼합물의 pH를 변동시켰고(8.2 내지 10 범위), 수산화나트륨을 첨가하는 동안 일정하게 유지했다. 실험적 상세사항을 표 3에 제시한다.

[0074]

표 3 소듐 클로로아세테이트를 사용한 레조르시놀 디옥시아세트산(RDOA)의 합성 (30% 몰초과 소듐 클로로아세테이트; RDOA 수율에 대한 pH의 영향; 프로세스 스킵 2)										
실시예	11		12		13		14		15	
원료	mole	g								
레조르시놀	0.5	55	0.5	55	0.5	55	0.5	55	0.27	30
소듐 클로로아세테이트	1.3		1.3		1.3		1.3		0.7	
수산화나트륨 용액	1.3		1.3		1.3		1.3		0.7	
염화수소산(375 수용액)	1.4		1.4		1.4		1.4		1.3	
반응 조건										
온도(°C)	95		95		85		85		90 - 95	
반응 혼합물의 pH	8.2		8.5		8.6		8.9		10	
클로로아세테이트 몰초과량(%)	30		30		30		30		30	
클로로아세테이트 첨가단계(#)	3		3		3		3		3	
산(HCl) 첨가 온도(°C)										
생성물 수율(RDOA)										
예상 수율(이론치, g)	113		113		113		113		61.6	
실제 수율(g)	89.7		99.4		103.2		101.6		26	
실제 수율(%)	79.4		88		91.3		90		42	
융점(°C)	191 - 193		191 - 193		191 - 193		191 - 193		187 - 190	
생성물의 NMR 분석(증량%)										
RDOA	98.1		97.2		97.4		97.5		90	
RMOA	1.4		1.3		1.2		1.2		5.5	
HCPA	0.5		1.5		1.4		1.3		4	

[0075] 표 3의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예는 페닐렌 디옥시디아세트산을 비교적 높은 수율로 제조하는 방법을 제공한다. 몇몇 실시예에서, 수율은 약 80% 또는 심지어 약 90%를 초과한다. 또한, 상기 산의 순도는 수율이나 제조 비용을 소비해도 얻어지지 않는다. 따라서, 상기 산은 폴리에스테르 및 폴리아미드의 합성에 사용될 수 있다.

[0076] 본 발명을 한정된 수의 실시예에 관해 설명했지만, 본 발명의 일 실시예의 구체적 특징은 다른 실시예에 기인하지 않는다. 어느 하나의 실시예가 본 발명의 모든 태양을 대표하지는 않는다. 몇몇 실시예에서, 조성 또는 방법이 여기에 언급되지 않은 다수의 화합물 또는 단계들을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 조성 또는 방법은 여기에 열거되지 않은 임의의 화합물 또는 단계들을 포함하지 않거나, 실질적으로 전혀 없다. 기재된 실시예로부터 여러 가지 변경 및 변형이 존재한다. 수지를 제조하는 방법은 소정 개수의 작업 또는 단계들을 포함하는 것으로 설명되어 있다. 이들 단계나 작업들은 달리 표시되지 않은 한 임의의 시퀀스 또는 순서로 실행될 수 있다. 마지막으로, 본 명세서에 개시된 모든 수는 그 수를 설명함에 있어서 "약" 또는 "대략"이라는 단어의 사용 여부에 관계 없이 어림수를 의미하는 것으로 간주해야 한다. 첨부된 청구의 범위는 모든 상기 변형 및 변경이 본 발명의 범위에 들어가는 것으로 포함하도록 의도된다.