

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07F 9/40

(11) 공개번호   특1998-702708  
(43) 공개일자   1998년08월05일

(21) 출원번호	특1997-706115	(87) 국제공개번호	WO 96/027602
(22) 출원일자	1997년09월02일	(87) 국제공개일자	1996년09월12일
번역문제출일자	1997년09월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 96/000550		
(86) 국제출원출원일자	1996년03월07일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드		
	국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 체코 헝가리 대한민국 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 미국 러시아		
(30) 우선권주장	95-46005 1995년03월07일 일본(JP)		
(71) 출원인	상교가부시끼가이샤 가와무라요시부미		
	일본 도오교도 주오구 니혼바시 혼초 3초메 5방 1고		
(72) 발명자	나카노구니오		
	일본 가나가와켄 가와사끼시 다카쓰구 구지 788반찌 상교 유끼고오세이가부시끼가이샤 나이		
	히라야마유끼오		
	일본 가나가와켄 가와사끼시 다카쓰구 구지 788반찌 상교 유끼고오세이가부시끼가이샤 나이		
	사야마슈지		
	일본 가나가와켄 가와사끼시 다카쓰구 구지 788반찌 상교 유끼고오세이가부시끼가이샤 나이		
	오하시나오히코		
	일본 가나가와켄 가와사끼시 다카쓰구 구지 788반찌 상교 유끼고오세이가부시끼가이샤 나이		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

**심사청구 : 없음**

#### (54) 엔-포스포노메틸글리신의 제조 방법

##### 요약

물, 활성탄 및 과산화수소의 존재하에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 처리에 의해 안전하고 효과적으로 N-포스포노메틸글리신을 제조하는 방법.

##### 명세서

##### 기술분야

본 발명은 제초제로서 널리 사용되는 N-포스포노메틸글리신 염의 출발 물질 또는 중간체로서 이용되는 N-포스포노메틸글리신의 개선된 제조 방법에 관한 것이다.

##### 배경기술

출발 물질로서 N-포스포노메틸이미노디아세트산(이후로 PMIDA 로 약칭됨)을 이용하고, 용매로서 물을 이용하여 산화제 및 촉매를 이용한 N-포스포노메틸글리신(이후로 PMG 로 약칭됨)의 제조를 위한 수 많은 방법이 언급될 수 있다. 이들 중:

(a) 상압 또는 고압하에서, 분자 산소 또는 이 산소를 함유한 기체가 산화제로 사용되고 활성탄이 촉매로 사용되는 방법이 (1) 특개소 50-160222, (2) 특개소 56-18994 및 (3) 특개소 60-246328 에서 발견되었고,

(b) 과산화수소가 산화제로 사용되고 산(유기산 또는 무기산)이 촉매로 사용되는 방법은 (4) 특개소 49-48620 및 (5) 특개평 2-270891 에서 발견되었으며,

(c) 과산화수소가 산화제로 사용되고 금속 화합물이 촉매로 사용되는 방법은 각각 (6) 특개평 4-224593, (7) 특개평 4-210992, (8) 특개평 4-224592 및 (9) 특개평 4-273885 에서 발견되었다.

(a)의 기술에서, 반응은 상압하에서 극히 천천히 진행하며, 비록 반응 수율은 고압하에서 양호한 반면, 압력 장치는 필요하다. 게다가, 사용되는 활성탄을 사전처리하는 것이 필요하다. 이런 이유들 때문에, 상기 기술은 비용을 증가시킨다.

(b)의 기술에서는, 유기산 또는 무기산이 사용되어, 반응 기구는 부식될 수 있으며, 사용된 산의 제거를 위해 많은 시간이 필요하다.

(c)의 기술에서는, 금속 화합물이 사용된다. 일부 금속 화합물은 유해 물질이므로, 제거하기가 어렵거나, 유해 촉매로 PMG 생성물의 오염 가능성을 고려하는 경우, 환경 문제의 견해에서 대책을 취해야 한다.

상기 것과 같은 문제들이 관련되기 때문에, 안전하고 효율적인 제조 방법을 개발하는 것이 요구되어 왔다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명자들은 상기 문제를 해결할 수 있는 방법을 집중적으로 연구하였고 결과적으로 물, 활성탄 및 과산화수소의 존재하에서 PMIDA 처리에 의해 안전하고 효율적으로 PMG를 수득하여, 본 발명을 이룩할 수 있었다.

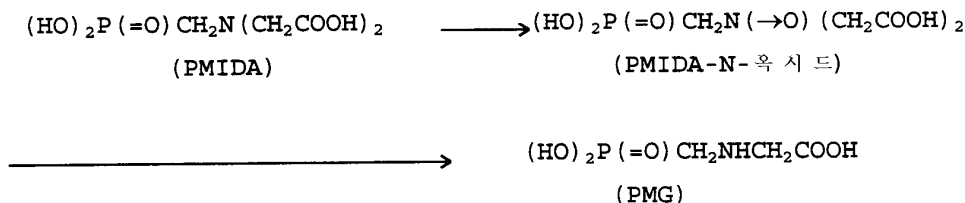
상기 발견은 놀랍다. 이것은 만일 상기 종래 기술 (a) 및 (b)를 병용하면 과산화수소를 산화제 및 활성탄을 촉매로 선택하여 본 발명을 달성하기가 용이해졌기 때문이지만, 상기 종래 기술에서는 그렇게 선택하는 것은 불가능하다고 믿어왔다.

즉, 활성탄은 과산화수소의 분해에서 촉매적 작용을 하며 반응 종결제로서 사용된다고 광범위하게 공지되어 왔다. 예를 들어, 기술서 활성탄[John W. Hustler 저, 다카시 오다(Takashi Oda) 및 요시토모 이구찌(Yoshitomo Eguchi) 번역, 220 쪽, 2~4 행(교리쓰 슈판사(Kyoritsu Shuppan Co.)), March 15, 1978, 3판, 2쇄,] 또는 특개소 58-219193에서 언급된다. 특히, 상기 특허 공개(실시예 6, 9쪽, 하단 좌측 열, 5라인)내, PMG 구아니딘염의 제조에서는, 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 PMIDA 구아니딘염에 첨가하여 반응을 완결한 후에, 반응 혼합물에 활성탄을 첨가하여 여분의 과산화수소를 분해한다. 즉, 활성탄을 반응 종결제로서 사용되었음을 기재한다.

그러므로, 만일 과산화수소 및 활성탄을 특히 가열하에서 공존하게 하면, 과산화수소는 즉시 물과 산소로 분해되며, 심지어 이 시스템을 PMIDA에 응용하여도 마찬가지이고, 즉, 상기 시스템은 상기 선행 기술 (a)에 속하기 때문에, 심지어 과산화수소 및 활성탄을 이용한 방법 (a)보다 열등한 우회적이고 불리한 방법을 사용하는 것은 종래 기술의 숙련자에 의해 고려될 수 없다. 다른 한 편으로, 대기압하에서 산소 및 활성탄을 이용하여 PMIDA를 반응시킬 때, 반응은 매우 천천히 진행하며, PMG의 수율은 낮다는 것을 발견하였다. 그러나, 대기압하에서 과산화수소 및 활성탄을 이용하여 PMIDA를 반응시킬 때, 반응은 매우 빨리 진행하며, 원하는 PMG를 고수율로 수득할 수 있다는 것을 예상외로 발견하였다. 그러한 병용을 사용하는 것을 상상할 수 없었을뿐 아니라, 병용에 의해 발생된 효과도 또한 상당히 의외이다.

본 발명의 방법에서, 과산화수소 및 활성탄을 사용하기 때문에, 하기 2 단계 반응이 진행된다고 추측되어졌다.

### 반응식 1



그러나, 실제로, PMIDA 및 과산화수소의 반응에서, 반응동안 PMIDA-N-옥시드는 거의 검출되지 않았으며, 심지어 활성탄의 존재하에서 분리되어 합성된 PMIDA-N-옥시드를 처리할 때에도, PMG는 거의 생성되지 않았다. 그러므로, 상기 2 단계 반응에 의해 PMG를 생성하는지는 확실하지 않다.

어쨌든, 본 발명에서는, 과산화수소 및 PMIDA는 활성탄에 의해 활성화되어 PMG로 용이하게 전환됨을 추측한다.

하기에서, 본 발명은 더욱 자세히 설명된다.

### 실시예

본 발명의 출발 재료인 PMIDA는 상기 종래 기술(예를 들어, 황산의 존재하에서 포름알데히드, 이미노디아세트산 및 오르토아인산의 반응(특개소 49-48620), 염산의 존재하에서 이미노디아세트산이 포름알데히드 및 아인산과 반응시키는 방법(특개평 50-160222) 또는 삼염화인을 이미노디아세트산나트륨 수용액에 첨가하고 혼합물을 포름알데히드와 반응시키는 방법(특개평 5-37431))에 의해 제조될 수 있다. 본 발명을 위해 제공되는 PMIDA는 상기 방법 이외의 방법에 의해 제조될 수 있으며 특히 제한되지는 않는다.

본 발명에서 사용되는 활성탄으로서, 통상 상용가능한 각종 활성탄을 사용할 수 있다. 활성탄의 다수 종은 시판된다. 예를 들어, 활성탄을 출발 재료에 따라 분류하는 경우, 출발 재료로서 이탄(peat)을 이용한 피이트탄, 갈탄 또는 아탄을 이용한 리그나이트(lignite)탄, 역청탄 등을 이용한 콜(coal)탄, 목재 또는 목질 재료를 이용한 목재탄 또는 목질탄 및 코코넛 껍질을 이용한 코코넛 껍질탄과 같은 활성탄을 언급할 수 있다. 게다가, 이들을 형태에 따라 분류하는 경우, 조립탄, 과립탄, 분쇄탄, 분말탄 등을 언급할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 활성탄의 예들은 하기에서 나타내지만, 이들 모두를 나타낼 수는 없다. 그러나, 당연히 활성탄을 거기에 제한할 수 없다.

다케다 케미칼사(Takeda Chemical Industries, Ltd)제의, 입상 시라사기(Granular Shirasagi) Gc, 입상 시라사기 Cc, 입상 시라사기 Wc, 입상시라사기 WHc, 입상시라사기 LHc, 입상시라사기 WHA, 입상시라사기 GOC, 입상시라사기 APRC, 입상시라사기 TAC, 입상시라사기 MAC, 입상시라사기 XRC 및 입상시라사기 NCC, 입상시라사기 KL, 입상시라사기 DC, 입상시라사기 Gx, 입상시라사기 Sx, 입상시라사기 Cx, X-7000, X-7100, 입상시라사기 GHx, 입상시라사기 GHxUG, 입상시라사기 GS1x, 입상시라사기 GS2x, 입상시라사기 GTx, 입상시라사기 GTSx, 입상시라사기 Gx, 입상시라사기 SRCx, MOLSIEVON 3A, MOLSIEVON 4A, MOLSIEVON 5A 및 알데나이트(ALDENITE), 카르보라프핀(CARBORAFFIN), 강력 시라사기, 정제 시라사기, 특정 시라사기, 시라사기 A, 시라사기 M, 시라사기 C, 시라사기 P 및 시라사기PHC.

미쓰이제약사제의, BM-WA, BM-WD, BM-AL, BM-AH, BM-GB, BM-GA, BM-GCA, MM-CD, MM-CB, MM-CBS, GM-GB, GM-GA, GM-GH, GM-AS, GM-AA, PM-PA, PM-PW, PM-PW1, PM-WA, PM-KI, PM-YO, PM-KS, PM-MO, PM-AA, PM-PE, PM-CR, PM-WA, PM-SX, PM-FZ 및 PM-SAY.

도요 칼곤사(Toyo Calgon Co.)제의, CAL, CPG, SGL, FILTRASORB 300, FILTRASORB 400, CANE CAL, APC, BPL, PCB, IVP, HGR, CP-4, FCA 및 입상 AL.

구라레이 케미칼사(Kuraray Chemical Co.)제의, 구라레이콜(Kuraraycoal) GG, 구라레이콜 GS, 구라레이콜 GC, 구라레이콜 SA, 구라레이콜 KG, 구라레이콜 GM, 구라레이콜 GW, 구라레이콜 GL, 구라레이콜 GLC, 구라레이콜 KW, 구라레이콜 GWC, 구라레이콜 PW, 구라레이콜 PW-W5, 구라레이콜 PK, 구라레이콜 YP, 구라레이콜 T-B, 구라레이콜 G-H, 구라레이콜 T-S, 구라레이콜 T-F 및 구라레이콜 T-C.

후따무라 케미칼사(Futamura Chemical Industry Co.)제의, 다이코(Taiko)TA, 다이코 TS, 다이코 TG, 다이코 TM, 다이코 GL30, 다이코 GL30A, 다이코 GF30A, 다이코 GF50A, 다이코 CW1303, 다이코 CW130BR, 다이코 CW130A, 다이코 CW130AR, 다이코 CW612G, 다이코 CW816G, 다이코 CG48B, 다이코 CG48BR, 다이코 CG48A, 다이코 CG48AR, 다이코 SG, 다이코 SGP, 다이코 SGA, 다이코 S, 다이코 FC, 다이코 FCS, 다이코 SA1000, 다이코 K, 다이코 KS, 다이코 KW-50, 다이코 K(A), 다이코 A, 다이코 M, 다이코 AP, 다이코 RC, 다이코B5, 다이코 P 및 다이코 W.

쓰루미콜사(Tsurumi Coal Co.)제의, 쓰루미콜(Tsurumicoal) 4GS-S, 쓰루미콜 4G-2S, 쓰루미콜 4G-3S, 쓰루미콜 7GM, 쓰루미콜 4GM, 쓰루미콜 4GCX, 쓰루미콜 SX, 쓰루미콜 AX, 쓰루미콜 MX, 쓰루미콜 GOD, 쓰루미콜 4GM-X, 쓰루미콜 4GS-D, 쓰루미콜 HC-6, 쓰루미콜 HC-14, 쓰루미콜 HC-20, 쓰루미콜 HC-20C, 쓰루미콜 HCA-S, 쓰루미콜 5GV, 쓰루미콜 4GV, 쓰루미콜 GVA-S, 쓰루미콜 HC-42, 쓰루미콜 HC-30E, 쓰루미콜 GL-30, 쓰루미콜 HC-30X, 쓰루미콜 4GL, 쓰루미콜 HC-30S, 쓰루미콜 GL-30S, 쓰루미콜PA 및 쓰루미콜 PC.

닛뽕 노리트사(Nippon Norit Co.)제의, 노리트(NORIT) PK, 노리트 PKDA 10x30 메쉬(MESH), 노리트 엘로리트(ELORIT), 노리트 아조(AZO), 노리트 입상 다르코(DARCO), 노리트 하이드로(HYDRO) 다르코, 노리트 다르코 8x30, 노리트 다르코 12x20 NI, 노리트 다르코 12x20 DC, 노리트 페트로(PETRO) 다르코, 노리트 다르코 MRX, 노리트 하이드로다르코 GCW, 노리트 하이드로다르코 GCL, 노리트 하이드로다르코 GTS, 노리트 다르코 CF, 노리트 다르코 VAPURE, 노리트 다르코 GCV, 노리트 C-입상, 노리트 ROW, 노리트 ROW 0.8 SUPRA, 노리트 RO, 노리트 ROX, 노리트 ROX 0.8, 노리트 RB, 노리트 R, 노리트 R. Extra, 노리트 Sorbonorit, 노리트 CAR, 노리트 ROZ, 노리트RBAA, 노리트 RBHG, 노리트 RZN, 노리트 RGM, 노리트 SX, 노리트 SX-ULTRA, 노리트SA, 노리트 SA-1, 노리트 D-10, 노리트 PN, 노리트 ZN, 노리트 SAAW, 노리트 W, 노리트GL, 노리트 CA, 노리트 CA-1, 노리트 CA-SP, 노리트 CN, 노리트 CG, 노리트 다르코KB, 노리트 다르코 KBB, 노리트 S-51, 노리트 다르코 S-51, 노리트 S-51-A, 노리트 S-51FF, 노리트 프리미엄 다르코, 노리트 다르코 GFP, 노리트 HDC, 노리트HDR, 노리트 HDH, 노리트 GRO SAFE, 노리트 FM-1, 노리트 다르코 TRS 및 노리트 다르코 FGD.

사용되는 활성탄의 양은 PMIDA 의 1 중량부를 기준으로 0.1 중량부 또는 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.75 중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.4 중량부가 될 수 있다. 만일 사용량이 0.1 중량부 미만이면, 반응은 완결되지 않으며, 추가 부반응이 저순도로 일어나서, 이것에 의해 본 발명의 목적은 달성될 수 없다. 만일 사용량이 0.75 중량부를 초과하면, 질과 수율상에 특히 악영향을 발휘하지 않지만, 이의 사용에 의해 발생하는 효과는 예상할 수 없으며, 비경제적이다. 본 발명의 목적은 입상 활성탄과 비교하여 소량의 분말 활성탄에 의해 달성될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 활성탄의 중요한 특징은 일차 반응에서 활성탄을 사용 및 회수한 후, 활성화와 같은 재생 처리 없이 이차 반응 및 이로부터의 후속 반응들이 수회일 때 재순환될 수 있다는 것에 있다. 활성탄을 반복하여 사용하는 경우, 촉매로서 이의 활성은 낮지 않으며, 이것은 매우 경제적이다. 활성탄의 반복 사용에 의해 여과와 같은 기능을 활성탄이 잃는 경우, 이것의 소실량은 재공급될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 과산화수소로서, 통상 상용가능한 30 내지 60 중량% 수용액을 사용할 수 있으며, 추가로 용액을 물로 희석하는 것은 필요하지 않다.

사용되는 과산화수소의 양은 1 몰의 PMIDA 를 기준으로 2 몰 이상, 바람직하게는 2 내지 5 몰, 가장 바람직하게는 2.0 내지 2.5 몰이 될 수 있다. 만일 양이 2 몰 미만이면, 반응은 완결되지 않으며, 다량의 PMIDA 가 미반응 화합물로서 남아 있다. 만일 이것이 5 몰을 초과하면, 질 및 수율상에 특히 악영향을 발휘하지 않지만, 이의 사용에 의해 일어나는 효과는 예상될 수 없으며 비경제적이다.

본 발명에서 PMIDA 와 과산화수소의 반응은 발열반응이며, 과산화수소의 첨가 시간은 장치의 냉각 성능에 따라 다양하지만, 반응의 열을 제거할 수 있는 범위에 있어야 한다. 반응은 과산화수소의 첨가에 의해 급속히 진행하여, 장기 반응 시간이 필요하지 않으며 반응을 조절하기가 용이하다. 상기 반응의 종점은 PMIDA 의 소멸을 모니터하여 측정할 수 있다. 만일 반응 장치의 냉각 성능이 충분하면, 본 발명의 반응은 약 30 분 내지 약 4 시간에서 완결된다.

본 발명에서 반응은 물의 존재하에서 진행된다. 물의 양은 반응 혼합물을 교반할 수 있는 한 임의의 양이 될 수 있다. 이것은 PMIDA 또는 PMG 를 용해하는데 충분한 양이 될 수 없으며 특히 제한되지는 않는다. 통상, PMIDA 의 1 중량부를 기준으로 1 중량부 이상, 바람직하게는 2 내지 10 중량부가 될 수 있다.

본 발명에서 반응 온도는 바람직하게는 50 내지 90 °C 이며, 추가로 바람직한 온도 범위는 60 내지 80 °C 이다. 만일 온도가 50 °C 이상이면, 반응의 전개는 완만한 반면, 만일 이것이 90 °C 를 초과하면, 원하는 화합물의 저순도 및 수율의 부산물을 생산한다.

본 발명을 실행하기 위한 압력은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에 있는 한 특히 제한되는 것은 아니며, 본 발명은 대기압보다 낮은 압력, 대기압 또는 대기압보다 높은 압력하에서 실행할 수 있다. 그러나, 대기압보다 낮은 압력 또는 대기압보다 높은 압력하에서 본 발명을 실행하는 것이 특히 필요하지 않고, 대기압이 충분하다. 복잡한 기능을 필요로 하는 값비싸고 위험한 고압술을 사용하는 것이 필요하지 않으며, 활성탄 및 산소 함유 기체가 병용에서 사용되는 것이 본 방법에서 필요하다.

본 발명에서, 사용된 물의 양에 따라, 반응의 완결 후, 생산된 PMG 는 결정질 상태로 침적 또는 용해되어 수용액을 얻는다. 결정으로 PMG 를 분리하는 각종 방법이 있으며, 예를 들어, 하기 작업 방법을 언급할 수 있다.

단리 방법 (A): 사용된 물의 양이 생산된 PMG 를 용해하는 데 필요한 양 이상일 때, 예를 들어, 양이 투입된 PMIDA 의 15 중량배 이상인 경우, 반응 혼합물은 적합한 온도 이상으로 가열되며, 예를 들어, 80 °C 이상, 바람직하게는 85 내지 90 °C 이며 가열하에서 여과에 의해 분리된 활성탄으로 여과된다. 여과액을 감압하에서 농축시켜 적당한 배수, 예를 들어, 투입된 PMIDA 의 3.5 중량배의 양을 얻고, 결정화에 의해 PMG 결정을 단리한다.

단리 방법 (B): 사용된 물의 양이 생산된 PMG 를 용해하는데 필요한 양 미만일 때, 예를 들어, 양이 투입된 PMIDA 양의 15 중량배 미만인 경우, 반응 혼합물을 저온(예를 들어, 약 5 °C)으로 냉각시키고, 침전된 PMG 및 활성탄을 여과에 의해 분리한다. 이들 PMG 결정 및 활성탄을 포함하는 혼합된 케이크를 온수(예를 들어, 80 °C 이상, 바람직하게는 85 내지 90 °C)에서 적당한 배수로 투입된 PMIDA 양의 15 중량배의 양으로 용해시킨다. 그 이후, 용액을 감압하에서 여과시켜 활성탄을 여과에 의해 분리한다. 여과액을 감압하에서 농축시켜 적당한 배수(예를 들어, 투입된 PMIDA 의 3.5 중량배)의 양을 얻고, 결정화에 의해 PMG 결정을 단리한다.

단리 방법 (C): 단리 방법 (A) 및 (B) 에서, 가열하의 여과를 실행하여 여과에 의해 활성탄을 분리하며, 이에 의해 여과액을 수득한다. 여과액에 수가용 유기용매(예컨대, 메탄올, 아세톤 또는 아세토니트릴)를 적당한 배수(예컨대, 여과액의 양 이상의 부피배의 양)로 첨가하여 결정화에 의해 PMG 결정을 단리한다. 단리 방법 (C) 에서, 수율은 단리 방법 (A) 또는 단리 방법 (B) 와 비교하여 수% 만큼 증가한다.

단리 방법 (D): 반응의 완결 후, 반응 혼합물에 무기염기(예컨대, 수산화알칼리, 바람직하게는 수산화나트륨), 또는 유기염기(예컨대, 이소프로필아민과 같은 유기 아민)를 생산된 PMG 와 반응에 의해 염을 생산하는데 충분한 양으로 첨가하여 PMG 염을 형성하며, 이에 의해 PMG 염의 수용액을 제조한다. 용액을 여과하여 활성탄을 분리하고, 여과액을 광산 등으로 산성화하여 결정화에 의해 PMG 를 단리시킨다.

본 발명의 방법에 의해 수득된 PMG 는 공업적 제조 방법시 만족스런 값인 높은 수준의 순도 및 수율로 수득된다.

본 발명을 실행하기 위해, 하기 구현예를 언급할 수 있다.

(1) 가열 및 교반하면서 PMIDA, 물 및 활성탄에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(2) 가열 및 교반하면서 PMIDA, 물 및 활성탄에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(3) 가열 및 교반하면서 PMIDA, 물 및 활성탄에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(4) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 물 및 활성탄 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(5) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(6) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(7) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(8) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(9) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과

산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(10) 가열 및 교반하면서 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(11) 가열 및 교반하면서 1 몰의 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(12) 가열 및 교반하면서 1 몰의 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(13) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(14) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(15) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(16) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(17) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(18) 가열 및 교반하면서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(19) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA, 물 및 활성탄에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(20) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 1 몰의 PMIDA, 물 및 활성탄에 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(21) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 1 몰의 PMIDA, 물 및 활성탄에 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(22) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(23) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(24) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(25) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(26) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(27) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(28) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 1 몰의 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(29) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 1 몰의 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(30) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 1 몰의 PMIDA, 물 및 회수된 활성탄에 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(31) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(32) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(33) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.75 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(34) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 과산화수소의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(35) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2 내지 5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

(36) 가열 및 교반하면서 대기압하에서 PMIDA 1 중량부, 회수된 활성탄 및 물 0.1 내지 0.4 중량부에 PMIDA 1 몰을 기준으로 과산화수소 2.0 내지 2.5 몰의 첨가에 의한 PMG 의 제조 방법.

본 발명의 바람직한 구현예로서, 상기 구현예 (2), (3), (5), (6), (8), (9), (11), (12), (14), (15),

(17), (18), (20), (21), (23), (24), (26), (27), (29), (30), (32), (33), (35) 및 (36) 의 제조 방법을 언급할 수 있으며, 가장 바람직한 구현예로서, 구현예 (9), (18), (27) 및 (36) 을 언급할 수 있다.

#### [실시예]

하기에서, 본 발명 과정의 실시예들을 나타내지만, 본 발명은 여기에 제한되지는 않는다. 수득된 PMG(Net)의 순량은 단리(Gross) × 순도(PMG의 함량)에 의해 수득된 결정의 총량으로부터 계산된 값을 나타내며, 수율은 (수득된 PMG의 순량/수득된 PMG의 이론가)로부터 계산된 값을 나타내며, 전환율은 (생산된 PMG(몰수)의 함량/출발 재료 PMIDA(몰수)의 양) × 100 으로부터 계산된 값을 각각 나타낸다. PMG의 함량은 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의해 양으로 계산된다.

#### 실시예 1

물 100 mL 에 표 1 에서 나타낸 활성탄 5 g 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 60 내지 65 °C 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 30 % 과산화수소 용액 20.0 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 을 적가한다. 생성혼합물을 1 시간 동안 반응한 후, 단리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 1 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 1]

활성탄	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1)PM-KS	12.52	96.1	12.03	80.8
(2)PC	13.18	97.4	12.84	86.2
(3)Taiko KW-50	13.34	95.9	12.79	85.9
(4)Kuraycoal PW-W5	13.02	97.7	12.72	85.4
(5)정제 시라사기	12.62	97.3	12.28	82.5
(6)NORIT SX-ULTRA	12.74	97.8	12.46	83.7
(7)NORIT CA-SP	12.77	98.4	12.57	84.4
(8)NORIT SA-1	13.02	98.2	12.79	85.9
(9)DARCO S-51	12.59	97.5	12.28	82.5
(10)Calgon Granular AL	12.75	98.2	12.52	84.1
(11)Taiko SG	12.88	97.8	12.60	84.6
(12)X-7100	12.29	95.1	11.69	78.5
(13)NORIT ROW 0.8 SUPRA	12.55	98.5	12.36	83.0
(14)NORIT ROX 0.8	12.61	98.3	12.40	83.3
(15)DARCO 8x30	12.56	98.0	12.31	82.7

표에서, 활성탄의 세로내 (1)은 미쓰이제약사제이며, (2)는 쉐루미콜사제이며, (3) 및 (11)은 후타무라 케미칼사제이며, (4)는 구라레이 케미칼사제이며, (5) 및 (12)는 다게다 케미칼사제이며, (6) 내지 (9) 및 (13) 내지 (15)는 닛뵁 노리트사에서 시판제품이다.

#### 실시예 2

표 2 에서 나타낸 활성탄(닛뵁 노리트사 시판제품) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 물 100 mL 에 첨가한다. 교반하면서, 60 내지 65 °C 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 30 % 과산화수소 용액 20.0 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 을 혼합물에 적가한다. 생성 혼합물을 15 분 동안 반응한 후, 단리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 2 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 2]

활성탄	(g)	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 총량(g)	수율 (%)
(1)NORIT SA-1	1	6.72	96.0	6.45	43.3
(2)NORIT SA-1	2	12.63	98.2	12.40	83.3
(3)NORIT SA-1	3	12.95	98.2	12.72	85.4
(4)NORIT SA-1	4	13.08	98.0	12.82	86.1
(5)NORIT SA-1	5	13.14	97.9	12.86	86.4
(6)NORIT SA-1	8	13.13	97.4	12.79	85.9
(7)NORIT ROW 0.8 SUPRA	3	12.29	95.6	11.75	78.9
(8)NORIT ROW 0.8 SUPRA	4	12.68	98.2	12.45	83.6
(9)NORIT ROW 0.8 SUPRA	5	12.80	98.4	12.60	84.6
(10)NORIT ROW 0.8 SUPRA	6	12.85	97.9	12.58	84.5
(11)NORIT ROW 0.8 SUPRA	7	12.91	98.3	12.69	85.2

(12)NORIT ROW 0.8 SUPRA	8	12.87	98.1	12.63	84.8
(13)NORIT ROW 0.8 SUPRA	15	12.94	97.8	12.66	85.0

## 실시예 3

물 100 ml 에 표 1 에서 나타낸 활성탄 5.6g (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 60 내지 65 °C 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 35 % 과산화수소 용액 20.0 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 을 적가한다. 생성 혼합물을 1 시간 동안 반응한 후, 분리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 3 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 3]

과산화수소 (PMIDA 의 몰수를 기준으로)	수득된 총량(g)	순도(%)	수득된 순량(g)	수율(%)
(1)15.0 g, 0.154 몰(1.75 배)	10.19	95.0	9.68	65.0
(2)17.1 g, 0.176 몰(2.0 배)	12.69	97.6	12.39	83.2
(3)19.3 g, 0.198 몰(2.25 배)	12.79	97.9	12.52	84.1
(4)21.4 g, 0.220 몰(2.5 배)	12.65	97.7	12.36	83.0
(5)42.8 g, 0.441 몰(5.0 배)	12.65	98.0	12.40	83.3

## 실시예 4

표 4 에서 나타낸 물의 함량에 활성탄 5 g (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 60 내지 65 °C 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 30 % 과산화수소 용액 20.0 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 을 적가한다. 생성 혼합물을 1 시간 동안 반응한 후, 분리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 4 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 4]

물 (g)	단리 방법	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1) 10	교반 불능	-	-	-	-
(2) 20	(B)	12.26	97.9	12.00	80.6
(3) 40	(B)	12.69	97.6	12.39	83.2
(4) 100	(B)	12.55	98.5	12.36	83.0
(5) 200	(B)	12.53	98.4	12.33	82.8
(6) 300	(A)	12.57	98.4	12.37	83.1
(7) 400	(A)	12.53	98.5	12.34	82.9

## 실시예 5

물 100 ml 에 활성탄 5 g (NORIT ROW 0.8 SUPRA) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 표 5 에서 나타낸 온도를 유지하면서 3 시간 동안 30 % 과산화수소 용액 20.0 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 을 적가한다. 25 내지 30 °C 의 반응 온도를 사용하는 경우에는 반응 시간은 8 시간 30 분 또는 다른 반응 온도를 사용하는 경우에는 1 시간이다. 이후, 분리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 5 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 5]

온도 (°C)	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1) 25 내지 30	9.46	71.9	6.80	45.7
(2) 40 내지 45	10.96	76.7	8.41	56.5
(3) 50 내지 55	11.53	97.7	11.26	75.6
(4) 60 내지 65	12.55	98.5	12.36	83.0
(5) 70 내지 75	12.48	98.6	12.31	82.7
(6) 80 내지 85	12.39	98.6	12.22	82.1
(7) 90 내지 95	11.98	98.4	11.79	79.2
(8) 환류 온도	6.71	98.0	6.58	44.2

## 실시예 6

표 6 에서 나타낸 물의 양에 활성탄 2 g 또는 8 g (NORIT SA-1) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가

한다. 교반하면서, 60 내지 65 ℃ 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 35 % 과산화수소 용액 17.1 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 또는 19.7 g (0.203 몰, 2.3-배 몰/PMIDA)을 적가한다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 반응한 후, 단리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 6 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 6]

물 (g)	활성탄 (g)	과산화수소	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1) 40	2	17.1 g (2.0-배 몰)	12.78	97.2	12.40	83.3
(2) 40	8	17.1 g (2.0-배 몰)	12.89	96.8	12.48	83.8
(3) 40	2	19.7 g (2.3-배 몰)	12.75	97.5	12.43	83.5
(4) 40	8	19.7 g (2.3-배 몰)	12.77	98.0	12.51	84.0
(5) 200	2	17.1 g (2.0-배 몰)	12.47	98.2	12.25	82.3
(6) 200	8	17.1 g (2.0-배 몰)	12.60	97.7	12.31	82.7
(7) 200	2	19.7 g (2.3-배 몰)	12.48	97.9	12.22	82.1
(8) 200	8	19.7 g (2.3-배 몰)	12.62	98.2	12.39	83.2

#### 실시에 7

표 7 에서 나타난 물의 양에 활성탄 2 g 또는 8 g (NORIT SA-1) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰)을 각각 첨가한다. 교반하면서, 80 내지 85 ℃ 의 온도를 유지하면서 3 시간 동안 35 % 과산화수소 용액 17.1 g (0.176 몰, 2.0-배 몰/PMIDA) 또는 19.7 g (0.203 몰, 2.3-배 몰/PMIDA)을 적가한다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 반응한 후, 단리 방법 (B) 에 의해 결정을 분리하여 표 7 에서 나타난 결과를 얻는다.

[표 7]

물 (g)	활성탄 (g)	과산화수소	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1) 40	2	17.1 g (2.0-배 몰)	12.82	97.8	12.54	84.2
(2) 40	8	17.1 g (2.0-배 몰)	12.76	97.4	12.43	83.5
(3) 40	2	19.7 g (2.3-배 몰)	12.84	98.0	12.58	84.5
(4) 40	8	19.7 g (2.3-배 몰)	12.85	98.1	12.61	84.7
(5) 200	2	17.1 g (2.0-배 몰)	12.64	98.3	12.43	83.5
(6) 200	8	17.1 g (2.0-배 몰)	12.66	98.4	12.46	83.7
(7) 200	2	19.7 g (2.3-배 몰)	12.62	97.8	12.34	82.9
(8) 200	8	19.7 g (2.3-배 몰)	12.74	98.2	12.51	84.0

#### 실시에 8

(1) 실시예 6 의 반응 (1) 에서 사용되고 회수된 단지 활성탄만의 사용에 의해 동일한 반응을 5 회 실시한다. (2) 실시예 6 의 반응 (2) 에서 사용되고 회수된 단지 활성탄만의 사용에 의해 동일한 반응을 10 회 실시한다. (3) 실시예 7 의 반응 (7) 에서 사용되고 회수된 단지 활성탄만의 사용에 의해 동일한 반응을 5 회 실시한다. (4) 실시예 7 의 반응 (8) 에서 사용되고 회수된 단지 활성탄만의 사용에 의해 동일한 반응을 10 회 실시한다. 각각의 결과는 표 8 에서 나타낸다.

[표 8]

물 (g)	과산화수소	수득된 총량(g)	순도 (%)	수득된 순량(g)	수율 (%)
(1) 40	17.1 g(2.0-배 몰)	12.52	98.3	12.31	82.7
(2) 40	17.1 g(2.0-배 몰)	12.67	98.1	12.43	83.5
(3) 200	19.7 g(2.3-배 몰)	12.59	98.5	12.40	83.3
(4) 200	19.7 g(2.3-배 몰)	12.64	98.3	12.43	83.5

표에서, 각각, (1) 및 (3) 은 5 회 반응의 결과를 나타내고 (2) 및 (4) 는 10 회 반응의 결과를 나타낸다.

#### 비교예

##### 비교예 1

물 100 ml 에 활성탄 5.0 g (NORIT SX-ULTRA) 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰) 을 첨가한다. 교반하면서, 유속 46 ml/분 (11.2-배 몰) 에서 8 시간 동안 60 내지 65 ℃ 에서 산소 기체를 도입한다. 그 다음, 수산화나트륨을 생성 혼합물에 첨가하여 PMG 염을 형성하며, 이것에 의해 PMG 염의 수용액을 제조한다. 용액을 여과하여 여과에 의해 활성탄을 분리하며, PMG 는 HPLC 로 정량하여 생산된 양은 3.66 g(0.0216



물) 이었다(전환율: 24.6 %).

#### 비교예 2

300 ml 압력 유리 용기에 물 100 ml, 활성탄 1.5 g (NORIT SX-ULTRA) 및 PMIDA 5.0 g (0.022 몰) 을 채운다. 교반하면서, 혼합물에 방출속도 15 ml/분 에서 5 kg/cm<sup>2</sup> 가압하에서 7 시간 동안 60 내지 65 °C 에서 공기를 도입한다. 그 다음, 활성탄을 여과에 의해 분리하며, 여과액을 12 ml 로 농축시켜 감압하에서 침전된 결정 3.06 g 을 수득한다(순도: 87.6 %, 수율: 72.0 %).

#### 비교예 3

물 100 ml 에 5 % 팔라듐 탄소(고지마 케미칼사(Kojima Chemical Co.)제) 5 g 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰) 을 첨가한다. 교반하면서, 과산화나트륨을 생성 혼합물에 첨가하여 PMG 염을 형성하며, 이것에 의해 PMG 염의 수용액을 제조한다. 용액을 여과에 의해 팔라듐 탄소를 분리하고, PMG 를 HPLC 로 정량하여 생산된 양은 0.69 g (0.004 몰) 이었다(전환율: 4.5 %).

#### 비교예 4

300 ml 압력 유리 용기에 물 100 ml, 5 % 팔라듐 탄소(고지마 케미칼사에 의해 생산됨) 5 g 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰) 을 채운다. 교반하면서, 혼합물에 유속 20 ml/분 에서 5 kg/cm<sup>2</sup> 가압하에서 7 시간 동안 60 내지 65 °C 에서 공기를 도입한다. 그 다음, 과산화수소를 생성 혼합물에 첨가하여 PMG 염을 형성하며, 이것에 의해 PMG 염의 수용액을 제조한다. 용액을 여과에 의해 여과시켜 팔라듐 탄소를 분리하며, PMG 를 HPLC 로 정량하여 생산된 양이 2.92 g (0.0173 몰) 이었다(전환율: 19.7 %).

#### 비교예 5

물 22 ml 에 진한 황산 10.7 g 및 PMIDA 20.0 g (0.088 몰) 을 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 90 내지 95 °C 에서 온도를 유지하면서 30 % 과산화수소 수용액 23.9 g (0.211 몰) 을 적가한다. 생성 혼합물을 1 시간 동안 반응시키고 그 다음 실온으로 냉각시킨다. 그 이후, 28 % 수산화나트륨 30.2 g 을 혼합물에 첨가하여 황산을 중화시키고, 생성 혼합물을 5 °C 로 냉각시켜 침전된 결정 8.10 g 을 수득한다(순도: 93.2 %, 수율: 50.7 %).

#### 비교예 6

물 15 ml 에 몰리부덴산암모늄 0.31 g 및 PMIDA 13.7 g (0.060 몰) 을 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 60 내지 65 °C 온도를 유지하면서 15 분 이상 35 % 과산화수소 수용액 6.0 g (0.062-배 몰) 을 적가한다. 생성 혼합물을 50 분 동안 반응시키고 그 다음 실온으로 냉각시킨다. 그 다음, 물 5 g 에 피로아황산 0.24 g 의 용해에 의해 수득된 수용액을 상기 반응 혼합물에 첨가할 경우, 생성 혼합물은 형성되고 또한 이의 온도는 65 °C 까지 상승한다. 그 다음, 혼합물을 냉각시켜 침전된 결정 8.35 g 을 수득한다(순도: 68.3 %, 수율: 55.9 %).

#### 비교예 7

물 100 ml 에 PMIDA 20.0 g (0.088 몰) 을 첨가한다. 교반하면서, 혼합물에 60 내지 65 °C 온도를 유지하면서 3 시간 이상 30 % 과산화수소 수용액 20.0 g (0.176 몰) 을 적가한다. 생성 혼합물을 1 시간 동안 반응시키고, 수산화나트륨을 혼합물에 첨가하여 PMG 염을 형성하며, 이에 의해 PMG 염의 수용액을 제조한다. PMG 를 HPLC 로 정량하여 양이 2.7 g (0.0160 몰) 이었다.

상기 비교예로부터, 하기 사실을 나타낼 수 있다.

비교예 1 로부터, 대기압하에서 장시간(8 시간) 동안 활성탄을 사용하고 산소를 도입하는 경우에도, 단지 소량의 PMG 를 수득할 수 있다.

비교예 2 로부터, 가압(5 kg/cm<sup>2</sup>)하에서 장시간(7 시간) 동안 활성탄을 사용하고 공기를 도입하는 경우, 효율적으로 PMG 를 수득할 수 있다.

비교예 3 으로부터, 대기압하에서 장시간(6 시간) 동안 팔라듐 탄소를 사용하고 산소를 도입하는 경우, 단지 극히 소량의 PMG 를 수득할 수 있다.

비교예 4 로부터, 가압(5 kg/cm<sup>2</sup>)하에서 장시간(7 시간) 동안 팔라듐 탄소를 사용하고 공기를 도입하는 경우, 단지 소량의 PMG 를 수득할 수 있다.

비교예 5 로부터, 대기압하에서 과산화수소 및 진한 황산을 사용하여 반응을 실행하는 경우, PMG 의 수율은 낮다.

비교예 6 으로부터, 대기압하에서 과산화수소, 몰리브덴 및 피로아황산 나트륨을 사용하여 반응을 실행하는 경우, 반응 혼합물은 격렬하게 형성되고, 이의 온도는 증가하며, 이것에 의해 반응은 어렵게 조절될 수 있고, PMG 의 수율은 낮다.

비교예 7 로부터, 대기압하에서 PMIDA 가 과산화수소와 반응하는 경우, 단지 소량의 PMG 를 수득할 수 있다.

종래 기술과 비교하여, 본 발명의 방법은 대기압하에서 실행할 수 있어서, 압력 장치는 필요하지 않다. 산이 사용되지 않기 때문에, 그리고 유해 화합물이 점 축될 수 있는 금속 화합물이 촉매로 사용되지 않기 때문에, 그런 화합물을 위한 복잡한 제거는 필요하지 않고, 본 발명의 방법은 안전하게 실행할 수 있다. 반응을 조절하기는 용이하며, 사용된 활성탄은 재생처리없이 임의의 횟수동안 재순환될 수 있다. 본 발명의 원하는 화합물은 양호한 순도 및 수율로 수득할 수 있으며, 본 발명의 방법은 공업적 제조 방법으로서 적합하다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

물, 활성탄 및 과산화수소의 존재하에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 처리를 특징으로 하는 N-포스포노메틸글리신의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 몰을 기준으로 2 내지 5 몰의 과산화수소를 사용하는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 몰을 기준으로 2.0 내지 2.5 몰의 과산화수소를 사용하는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 중량부를 기준으로 0.1 내지 0.75 중량부의 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 중량부를 기준으로 0.1 내지 0.4 중량부의 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 회수된 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 방법은 대기압하에서 실행되는 방법.

**청구항 8**

N-포스포노메틸이미노디아세트산, 물 및 활성탄에 가열 및 교반하면서 과산화수소를 첨가하는 것을 특징으로 하는 N-포스포노메틸글리신의 제조 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 몰을 기준으로 2 내지 5 몰의 과산화수소를 사용하는 방법.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 몰을 기준으로 2.0 내지 2.5 몰의 과산화수소를 사용하는 방법.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 중량부를 기준으로 0.1 내지 0.75 중량부의 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 12**

제 8 항에 있어서, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 1 중량부를 0.1 내지 0.4 중량부의 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 13**

제 8 항에 있어서, 회수된 활성탄을 사용하는 방법.

**청구항 14**

제 8 항에 있어서, 방법은 대기압하에서 실행되는 방법.