



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

(45) 공고일자 2018년08월03일  
 (11) 등록번호 10-1885110  
 (24) 등록일자 2018년07월30일

- |  |   |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C07C 209/56 (2006.01) B01J 27/138 (2006.01)<br>C07C 209/58 (2006.01) C07C 209/84 (2006.01)<br>C07C 211/51 (2006.01) C07C 231/02 (2006.01)<br>C07C 231/22 (2006.01) C07C 233/65 (2006.01)<br>(52) CPC특허분류<br>C07C 209/56 (2013.01)<br>B01J 27/138 (2013.01)<br>(21) 출원번호 10-2016-0149503<br>(22) 출원일자 2016년11월10일<br>심사청구일자 2016년11월10일<br>(65) 공개번호 10-2018-0052323<br>(43) 공개일자 2018년05월18일<br>(56) 선행기술조사문헌<br>US3897498 A<br>US3894923 A | (73) 특허권자<br>주식회사 오크켄텍<br>경기도 안산시 상록구 한양대학로 55 ,415호(사<br>동,창업보육센터)<br>(72) 발명자<br>최도영<br>서울특별시 강서구 공항대로75길 30 (염창동, 삼<br>정그린코아)102-1002<br>방응<br>경기도 수원시 장안구 화산로 85 (천천동, 천천<br>푸르지오)133-702<br>(74) 대리인<br>특허법인 플러스 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

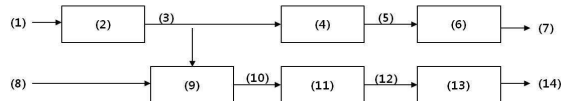
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **파라페닐렌디아민의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 파라페닐렌디아민의 제조방법을 제공하는 것으로, 상세하게는 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물을 염소화 반응을 시키는 단계; 상기의 염소화 반응물을 아미드화 반응을 통하여 테레프탈아미드를 제조하는 단계; 및 테레프탈아미드로부터 호프만 재배치 과정을 통하여 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C07C 209/58* (2013.01)

*C07C 209/84* (2013.01)

*C07C 211/51* (2013.01)

*C07C 231/02* (2013.01)

*C07C 231/22* (2013.01)

*C07C 233/65* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- a) 광 조사 또는 라디칼 개시제; 및 할로겐 가스 존재하에 메틸 포뮬벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물을 할로겐화시켜 할로겐화 반응물을 제조하는 단계;
- b) 상기 단계의 반응물과 암모니아를 반응시켜 테레프탈아미드를 제조하는 단계; 및
- c) 염기성 수용액 및 할로겐 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계;를 포함하는 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 혼합물은 메틸 파라톨루에이트 1 내지 8 중량%를 더 포함하는 디메틸테레프탈레이트 제조공정의 부산물인 것인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 b) 단계전에 a) 단계의 할로겐화 반응물에 헥사클로로파라자일렌 및 루이스 촉매를 첨가하여 테레프탈산 클로라이드 제조하는 단계를 더 포함하고 b) 단계의 반응물은 테레프탈산 클로라이드인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,  
 할로겐 가스는 염소 가스인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
 염기성 수용액의 염기는 NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 6**

제3항에 있어서,  
 상기 루이스 촉매는 ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 7**

- c) 단계는 1) 염기 수용액 및 할로겐 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드를 할로겐화시키는 단계 및
- 2) 염기 수용액 존재하에 상기 1) 단계의 생성물로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계를 포함하는 것인 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 b) 및 c) 단계 후 생성물을 정제하는 단계를 더 포함하는 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 1)단계는 0 내지 40℃에서 0.25 내지 4시간 동안수행되며, 2)단계는 20 내지 95℃에서 0.25 내지 4시간 동안수행되는 파라페닐렌디아민의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 파라페닐렌디아민의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정의 부산물로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 파라페닐렌디아민은 고내열성 아라미드 섬유를 제조하는 원료와 폴리우레탄 원료인 파라페닐렌디이소시아네이트(p-Phenylenediisocyanate)를 제조하는 기초물질로 사용되며, 염료, 화장품, 산화방지제 원료 및 연료 첨가제 등에서도 그 활용도가 높은 화합물이다.

[0003] 일반적으로 파라페닐렌디아민을 제조하는 종래의 상업화된 방법으로는, 첫 번째로 파라니트로클로로벤젠(p-Nitrochlorobenzene, PNCB)에 암모니아를 치환반응시켜파라니트로아닐린(p-Nitroaniline, PNA)을 제조한 후, 여기에 수소 첨가 과정을 거쳐 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법이 있다. 그러나, 출발물질인 PNCB를 제조하는 과정에서 오르토(ortho) 이성질체가 일부 포함되게 되어, 결과적으로 파라페닐렌디아민에 소량의 오르토 이성질체가 잔류하게 되어 고순도의 파라페닐렌디아민 제조가 어려운 단점이 있다. 또한, PNCB에서 PNA로 치환 반응하는 과정에서 발생하는 다량의 염소 함유 폐수를 처리하는데 어렵다는 문제점이 있다.

[0004] 두 번째로는 아닐린을 디아조화(diazonation)시켜 디아조늄염(diazonium salt)을 제조한 후, 수소 첨가 과정을 거쳐 파라페닐렌디아민과 아닐린을 얻는 제조방법이 있다. 이와 관련된 특허로 미국등록특허 제4,020,052호 및 제4,279,815호에 아닐린을 산화질소로 디아조화한 다음, 디아조화 화합물을 과량의 아닐린과 반응시켜 1,3-디페닐트리아진을 제조하고, 이를 산성조건 하에서 재배열(rearrangement)시켜서 수첨하여 파라페닐렌디아민과 아닐린을 얻는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에 따르면 비교적 고순도의 파라페닐렌디아민을 제조할 수는 있으나, 공정이 복잡하고 다단계의 반응을 요하는 단점이 있다. 또한, 과량의 아닐린을 사용함에 따라 과량의 아닐린을 회수하기위한 부가적인 공정이 필요하며, 더불어 다량의 유기 폐수 발생의 원인이 되기 때문에 경제적으로 비용이 많이 드는 문제가 있다.

[0005] 세 번째로는 비교적 최근의 새로운 방법으로, 미국등록특허 제5,436,371호에 NASH(nucleophilic aromatic substitution of hydrogen) 반응으로 알려진 벤즈아미드(Benzamide)와 니트로벤젠로부터 상전이 촉매인 4가 유기 암모늄을 사용하여 중간체인 N-(4-니트로페닐)벤즈아미드[N-(4-Nitrophenyl)benzamide]를 합성한 후, 이를 가수분해하여 PNA와 벤조산(또는 벤즈아미드)을 제조하는 과정을 거치는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에 의하면, 매우 선택적으로 PNA를 제조할 수 있으며, 여기에 수소화 반응을 실시하여 고순도의 파라페닐렌디아민을 제조할 수 있다. 그러나, 이 방법은 수분을 매우 엄격하게 제어해야 하는 등의 반응조건을 맞추기가 까다로워 높은 수율로 생성물을 얻기가 어렵고, 비교적 고가의 상전이 촉매를 사용해야 하는 단점이 있다.

[0006] 따라서, 종래의 파라페닐렌디아민의 제조방법은 고순도의 파라페닐렌디아민의 제조가 어렵고, 다량의 폐수가 발생하는 문제가 있었다. 또한, 제조 공정이 복잡하고, 제조 비용이 비싸 효율적인 파라페닐렌디아민의 제조가 어려운 단점이 있었다.

[0007] 따라서 보다 효율적인 파라페닐렌디아민의 제조공정이 요구된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제4,020,052호
- (특허문헌 0002) 미국등록특허 제4,279,815호
- (특허문헌 0003) 미국등록특허 제5,436,371호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명의 목적은 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물 특히, 경제적으로 활용도가 낮은 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정에서 발생하는 반응 부산물을 활용하여 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 구체적으로는, 주요 성분이 메틸 포밀벤조에이트인 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물을 염소화 반응 처리 후, 다음 단계로 테레프탈아미드(Terephthalamide)로 전환시킨 다음에 호프만 재배치(Hofmann Rearrangement) 과정을 통하여 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은 효율적인 파라페닐렌디아민의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법은,
- [0012] a)광 조사 또는 라디칼 개시제 및 할로젠 가스 존재하에 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물을 할로젠화시켜 할로겐화 반응물을 제조하는 단계;
- [0013] b)상기 단계의 반응물과 암모니아를 반응시켜 테레프탈아미드를 제조하는 단계; 및
- [0014] c)염기성 수용액 및 할로젠 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0015] 바람직하게는 혼합물은 메틸 파라톨루에이트 1 내지 8 중량%를 더 포함하는 디메틸테레프탈레이트 제조공정의 부산물일 수 있다.
- [0016] 바람직하게 본 발명은 상기 b)단계전에 a)단계의 할로겐화 반응물에 헥사클로로파라자일렌 및 루이스 촉매를 첨가하여 테레프탈산 클로라이드 제조하는 단계를 더 포함하고 이 경우 b) 단계의 반응물은 테레프탈산 클로라이드일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 할로젠 가스는 염소 가스일 수 있으며, 염기성 수용액의 염기는 NaOH, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 c)단계는 1)염기 수용액 및 할로젠 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드를 할로겐화시키는 단계 및
- [0019] 2) 염기 수용액 존재하에 상기 1)단계의 생성물로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 b) 및 c) 단계 후 얻어진 생성물을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 1)단계는 0 내지 40℃에서 0.25 내지 4시간 동안수행되며, 2)단계는 20 내지 95℃에서 0.25 내지 4시간 동안수행될 수 있다.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명은 메틸 포밀벤조에이트, 디메틸 테레프탈레이트을 포함하는 혼합물 특히, 경제적으로 활용 가치가 낮은 디메틸 테레프탈레이트의 제조반응의 부산물로부터 파라페닐렌디아민을 제조함으로써, 제조가 용이하며, 제조비용이 비교적 저렴하고, 폐수의 발생을 최소화시켜 환경적으로도 매우 유용한 효율적인 방법이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 반응 단계를 나타내는 흐름

름도이다.

도 2는 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정의 부산물로부터 테레프탈아미드를 제조하는 공정도이다.

도 3은 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물로부터 테레프탈산 클로라이드를 제조하는 중간과정을 거쳐 테레프탈아미드를 제조하는 공정도이다.

도 4는 테레프탈아미드로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 공정도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0025] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0026] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 본 발명은 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물, 특히 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정의 부산물을 이용하여 효율적으로 파라페닐렌디아민을 제조하는 방법을 제공하는 것으로,
- [0029] 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법은,
- [0030] a) 광조사 또는 라디칼 개시제 및 할로젠 가스 존재하에 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물을 할로겐화시켜 할로겐화 반응물을 제조하는 단계;
- [0031] b) 상기 단계의 반응물과 암모니아를 반응시켜 테레프탈아미드를 제조하는 단계; 및
- [0032] c) 염기성 수용액 및 할로젠 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0033] 본 발명은 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 혼합물, 특히 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%을 포함하는 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정의 부산물을 이용하여 높은 순도 및 수율로 파라페닐렌디아민을 제조할 수 있는 매우 효과적인 방법이다.
- [0034] 나아가 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법은 배출되는 폐수가 적어 친환경적이며, 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물을 사용함으로써 매우 경제적인 방법이다.
- [0035] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 혼합물은 메틸 파라톨루에이트 1 내지 8 중량%를 더 포함하는 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물일 수 있다.
- [0036] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 디메틸 테레프탈레이트 제조공정의 부산물은 메틸 포밀벤조에이트 70 내지 85 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 8 내지 25 중량%, 및 메틸 파라톨루에이트 4 내지 8 중량%을 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 a)단계의 할로겐화반응물은 할로겐화 가스 바람직하게는 염소가스를 8시간 내지 15 시간동안 투입하여 제조될 수 있으며, 할로겐화반응 온도는 70 내지 200℃, 바람직하게는 90 내지 180℃에서 수행될 수 있다.
- [0038] 또한 a)단계의 광조사는 UV일 수 있으며, 라디칼 개시제는 BPO(benzoyl peroxide) 또는 AIBN(azobisisobutyronitrile)일 수 있다.
- [0039] a)단계에서 제조된 할로겐화 반응물은 정제하지 않고 다음단계의 아미드화 반응에 이용되거나 제조된 할로겐화

반응물을 이용하여 테레프탈산 클로라이드를 제조한 후 정제된 테레프탈산 클로라이드를 이용하여 아미드화 반응을 시킬 수 있다.

[0040] 바람직하게 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법은 상기 b)단계전에 a)단계의 할로겐화 반응물에 헥사클로로 파라자일렌 및 루이스 촉매를 첨가하여 테레프탈산 클로라이드 제조하는 단계를 더 포함하고 b) 단계의 반응물은 테레프탈산 클로라이드일 수 있다.

[0041] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 테레프탈아미드는 두가지 양태로 제조될 수 있다.

[0042] 먼저 a)단계에서 제조된 할로겐화 반응물을 암모니아와 반응시켜 테레프탈아미드를 제조할 수 있으며, 두번째로, a)단계에서 제조된 할로겐화 반응물에 헥사클로로파라자일렌 및 루이스 촉매를 첨가하여 테레프탈산 클로라이드를 제조한 후 제조된 테레프탈산 클로라이드를 암모니아와 반응시켜 테레프탈아미드를 제조할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 암모니아는 암모니아수 또는 암모니아 가스일 수 있다.

[0044] b)단계의 고압 아미드화 반응기에서 진행되는 아미드화는 용매가 환류되는 온도에서 사용되는 용매는 바람직하게 메탄올일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 루이스 촉매는  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2SO_4$  및  $H_3PO_4$  에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 디메틸 테레프탈레이트 100중량부에 대해 3 내지 8중량부로 사용될 수 있다.

[0046] 다음 c)단계는 테레프탈아미드를 Hoffman rearrangement로 재배치반응시켜 파라페닐렌 디아민을 제조한다.

[0047] Hoffman rearrangement에 사용되는 반응시약은 당업자에게 공지된 것이라면 모두 가능하며, 일례로 염기성 수용액 및 할로젠 가스가 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 염기성 수용액의 염기성은 NaOH, KOH,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Ca(OH)_2$  및  $Mg(OH)_2$ 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 할로젠 가스는 바람직하게 염소가스일 수 있으며, 할로젠 가스로, 차염소산과 같은 표백제를 사용할 수도 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 c)단계는 구체적으로 1)염기 수용액 및 할로젠 가스 존재 하에 상기 테레프탈아미드를 할로젠화시키는 단계 및

[0049] 2) 염기 수용액 존재하에 상기 1)단계의 생성물로부터 파라페닐렌디아민을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 재배치 반응은 상기 1)단계는 0 내지 40°C에서 0.25 내지 4시간 동안 수행되며, 2)단계는 20 내지 95°C에서 0.25 내지 4시간 동안수행될 수 있다.

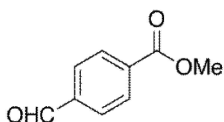
[0051] 또한 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법으로 제조된 파라페닐렌디아민은 유기용매로 추출하여 정제할 수 있다. 추출용매는 제한되지 않으나, 바람직하게 에틸 아세테이트 또는 벤젠일 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명의 파라페닐렌디아민의 제조방법에 대해 상세히 설명하도록 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0055] 먼저, 도면 2의 공정도에서 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물(101)을 염소화 반응기(103)에 투입한 후 승온시켜 용액 상태로 만들어 준다.

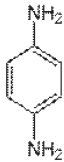
[0056] 상기 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물(101)은 메틸 포밀벤조에이트가 주요한 구성물이며 메틸 포밀벤조에이트는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0057] [화학식 1]



[0058] 상기 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물(101)은 보다 자세하게는 메틸 포밀벤조에이트 60 내지 90 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 5 내지 30 중량%, 메틸 파라톨루에이트 1 내지 8 중량% 등으로 구성되어 있다.

[0060] 상기 할로겐화 반응물 제조공정시의 반응온도는 70 내지 200°C, 바람직하게는 90 내지 180°C에서 수행될 수 있다.

- [0061] 또한, 상기 할로젠화 반응에서 용매를 사용할 수도 있으며, 용매로는 클로르포름, 메틸렌클로라이드, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 벤젠 및 염화벤젠류 등의 용제류가 가능하다는, 바람직하게 벤젠일 수 있다.
- [0062] 다만, 용매를 사용할 경우 다음 단계의 반응을 진행하기 전에 사용한 용매를감압 증류하여 제거하는 과정을 거친다.
- [0063] 상기 용액에 대하여 UV 램프로 광 조사 또는 라디칼 개시제를 참가한 상태에서 염소 가스(102)를 통과시켜 4 또는 24시간 동안 염소화 반응을 진행시킨다(단계 a).
- [0064] 상기 라디칼 개시제로는 BPO(benzoyl peroxide) 또는 AIBN(azobisisobutyronitrile) 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 다음으로, 상기 염소화 반응물(105)을 환류 장치가 부착된 다음 단계의 반응기(108)로 이동시켜서 아미드화 반응 과정을 거친다(단계 b).
- [0066] 단계 (b)는 먼저 상기 염소화 반응물(105)에 메탄올(107)을 첨가하여 메탄올이 환류되도록 승온시켜 용액 상태로 만들어 준 후, 여기에 고농도의 암모니아수(106)를 1시간에 걸쳐 첨가시킨 다음 추가로 30분 동안 교반시켜 준다. 다음으로 상온에서 아미드화 반응물(109)을 필터(111)로 이동시켜 거른 후 차가운 세척수(110)로 세척하는 과정을 거쳐 테레프탈아미드(113)를 제조한다.
- [0067] 단계 (c)는 도 3과 같이 중간 생성물로 테레프탈산 클로라이드(213)의 제조과정을 거쳐 테레프탈아미드(220)를 제조한다.
- [0068] 상기 테레프탈산 클로라이드(213)는 파라페닐렌디아민의 제조에 사용할 수도 있으나, 폴리에스테르와 폴리아라미드 섬유를 제조하는 원료로 사용하거나 고내열성 엔지니어링 플라스틱 및 정밀화학 중간체 등으로도 그 활용도가 높은 화합물이다.
- [0069] 단계 (c)는 먼저 단계 (a)의 할로젠화 반응물(205)과 헥사클로로파라자일렌(206)와 함께 루이스산 촉매(207)를 아실화 반응기(208)에 넣고 120 내지 180℃ 상태에서 2 내지 6시간 동안 반응시켜서 아실화 반응물(210)을 얻는다. 이를 증류탑(211)로 이송하여 140 내지 180℃ 온도조건과 10mmHg 압력조건으로 감압 증류하여 테레프탈산 클로라이드(213)를 제조한다. 다음으로 테레프탈산 클로라이드(213)를 고압 아미드화 반응기(214)에 넣고 -10 내지 10℃ 상태에서 암모니아 가스(215)를 충전시킨 후, 110 내지 130℃로 승온시킨 상태에서 2시간 동안 교반시켜 주면서 아미드화 반응을 진행시킨다. 이후 단계 (b)와 같은 필터 및 세척 과정을 거쳐 테레프탈아미드(220)을 제조할 수 있다.
- [0070] 상기 헥사클로로파라자일렌(206)은 상용 제품을 구입하여 사용할 수도 있으며, 미국등록특허 제4,029,560호 및 미국등록특허 제6,174,415호와 같은 방법으로 파라자일렌의 염소화 반응으로 제조하여 사용할 수도 있으며, 디메틸 테레프탈레이트의 부산물 100 중량부에 대하여 93 내지 125 중량부를 사용하였다.
- [0071] 상기 루이스산 촉매(207)는 ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등을 사용할 수 있으며, 헥사클로로파라자일렌(206) 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부를 사용하였다.
- [0072] 상기 테레프탈아미드(113, 220, 301)은 호프만 재배치 반응과정을 통하여 파라페닐렌디아민(320)을 제조할 수 있다(단계 c).
- [0073] 상기 파라페닐렌디아민(320)은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0074] [화학식 2]
- 
- [0075]
- [0076] 단계 (c)는 테레프탈아미드(301)을 염기성 수용액(302)을 염소화 반응기(304)에서 현탁시킨 후 0 내지 40℃, 바람직하게는 5 내지 25℃ 조건을 유지하면서 차열소산을 처리한 상태로 0.25 내지 4시간 동안 반응시켜서 테레프탈아미드의 염소화 반응물(305)을 제조한다.
- [0077] 상기 염기성 수용액(302)으로는 NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 등에서 선택되는 하나 또는 둘이



상의 염기를 사용하여 제조된염기성 수용액을 사용할 수 있다.

- [0078] 상기 차염소산은 염기성 수용액에 염소 가스(303)를 주입시키는 방법을 사용할 수도 있으며, 상업용 염소계 표백제를 구입하여 사용할 수도 있다.
- [0079] 다음 단계로는 상기의 염소화 반응물(305)을 필터(307)로 분리한 후 차가운 세척수(306)로 3회에 걸쳐 세척하여 잔류 염소를 완전히 제거한 염소화 테레프탈아미드(309)를 재배치 반응기(310)로 이송하여 염기성 수용액(302)과 천천히 혼합하여 20 내지 95℃, 바람직하게는 30 내지 80℃ 조건에서 0.25 내지 4시간 동안 교반시킨다. 이후 재배치 반응물(311)을 추출 용매(312)를 사용하여 추출탑(313)에서 유기 성분층(315)을 분리시키고, 다음 단계로 상기 유기 성분층(315)을 1차 증류탑(316)에서 감압 증류하여 먼저 사용한 용매(312)를 분리한 후, 나머지 잔류액(317)을 2차 증류탑(318)에서 온도조건은 140 내지 180℃, 압력조건은 10 내지 40mmHg으로 감압 증류하여 고순도의 파라페닐렌디아민(320)을 제조할 수 있다. 상기 추출 용매로는 에틸 에테르, 부틸 에테르, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 사이클로헥산, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등을 사용할 수 있다.
- [0081] [실시예]
- [0082] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 다음의 실시예를 통해 제조된 생성물은 기체크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MS)를 이용하여 분석 확인하였으며, 표준시약으로 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사의 파라페닐렌디아민을 사용하여 정량분석하였다.
- [0085]
- [0086] 생성물의 수율은 사용한 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물의 환산된 당량을 기준으로 산출하였다.
- [0088] [실시예 1] 테레프탈아미드의 제조
- [0089] 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물(101, 메틸 포밀벤조에이트 70 중량%, 디메틸 테레프탈레이트 25 중량%, 메틸 파라톨루에이트 4 중량% 등을 포함) 100g과 벤젠 200ml을 염소화 반응기(103)에 투입한 후, 95로 승온하여 교반하면서 UV 램프(150W)로 빛을 조사하는 상태에서 염소 가스(102) 44g을 12시간에 걸쳐 천천히 주입하여 염소화 반응을 수행하였다. 이후, 상기 반응으로 얻은 염소화 반응물(105)을 감압 증류하여 벤젠을 제거한 후 다음 단계의 아미드화 반응기(108)에 이송하고, 여기에 메탄올(107) 300ml을 추가한 후 환류 상태를 유지하면서 28% 암모니아수(106) 150ml을 드로핑 퍼널을 이용하여 1시간에 걸쳐 천천히 추가시킨 후 30분 동안 추가로 교반시켜 주었다. 다음 단계로 아미드화 반응물(109)을 상온 상태로 필터(111)로 이동시켜 폐수(112)를 분리한 후 차가운 세척수(110) 150ml로 3차례에 걸쳐 세척하여 90g의 테레프탈아미드(113)을 얻었다 (순도 97%, 수율 93%).
- [0090] GC/Mass[M]+: 164
- [0092] [실시예 2] 테레프탈아미드의 제조
- [0093] UV 램프 조사 대신에 BPO 0.1g을 2시간 간격으로 추가하고 염소는 16시간에 걸쳐 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 88g의 테레프탈아미드(113)를 얻었다 (순도 95%, 수율 91%).
- [0095] [실시예 3] 테레프탈아미드의 제조
- [0096] 벤젠을 사용하지 않고 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물(101)을 180로 승온하여 용액을 만든 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 80g의 테레프탈아미드(113)를 얻었다 (순도 93%, 수율 83%).
- [0098] [실시예 4] 테레프탈아미드의 제조
- [0099] 실시예 1과 동일한 방법으로 수행한 염소화 반응물(205)과 헥사클로로 파라자일렌(206) 93g 및 ZnCl<sub>2</sub>(207) 5g을 아실화 반응기(208)에 투입한 후 180℃ 상태에서 4시간 동안 교반시켰다. 이후 아실화 반응물(210)을 증류탑(211)으로 이동시켜 10mmHg 감압 조건으로 증류시켜 고순도의 테레프탈산 클로라이드(213) 175g을 얻었으며 헥사클로로파라자일렌(206)에서 유래한 것을 제외하면 수율은 95%였다 (순도 99.5%).
- [0100] GC/Mass[M]+: 203
- [0101] 다음으로 테레프탈산 클로라이드(213) 100g을 고압 아미드화 반응기(214)에 넣고 10℃를 유지한 상태에서 암모니아 가스(215)을 5기압까지 충전한 후, 서서히 110℃까지 승온하여 2시간 동안 교반시켰다. 이후 실시예 1과

같은 필터 및 세척 과정을 거쳐 테레프탈아미드(220) 78g을 제조하였다 (순도 98%, 수율 97%).

[0103] [실시예 5] 테레프탈아미드의 제조

[0104] ZnCl<sub>2</sub> 대신에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일한 방법을 수행하여 테레프탈산 클로라이드 (220) 170g을 제조하였다 (순도 99%, 수율 91%).

[0106] [실시예 6] 파라페닐렌디아민의 제조

[0107] 테레프탈아미드(301) 100g과 10% 가성소다 수용액(303) 750ml을 반응기(303)에 넣고 5℃를 유지한 상태에서 염소 가스(302) 90g을 30분에 걸쳐 주입한 후 10℃를 넘지 않는 상태로 2시간 동안 교반하여 염소화 반응물(305)을 얻었다. 이후, 상기 염소화 반응물(305)을 필터(307)로 이송하여 폐수(308)를 분리하고 차가운 세척수(306) 150ml로 3회 세척한 염소화 테레프탈아미드(309)를 재배치 반응기(310)으로 옮겨서 여기에 10% 가성소다 수용액 (303) 750ml을 추가하고 80℃로 승온시켜 2시간 동안 교반시켰다. 다음으로 상기 재배치 반응물(311)을 상온 상태에서 추출기(313)로 이송한 후 에틸 아세테이트(312) 500ml로 유기 성분층을 추출하여 1차 증류탑(316)으로 이송한 다음 감압 증류를 통하여 사용한 에틸 아세테이트(312)를 분리하고 잔류액(317)은 다시 2차 증류탑(318)에서 온도조건 180℃와 압력조건 10mmHg으로 증류하여 고순도의 파라페닐렌디아민(320) 62g을 제조하였다 (순도 99%, 수율 93%).

[0108] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.51 (s, 4H), 3.3 (brs, 4H); GC/Mass[M]<sup>+</sup>: 108

[0110] [실시예 7] 파라페닐렌디아민의 제조

[0111] 10% 가성소다 수용액(302) 750ml 대신에 8% Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액 1.2L을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 수행하여 파라페닐렌디아민(320) 60g을 제조하였다 (순도 98.5%, 수율 90%).

[0113] [실시예 8] 파라페닐렌디아민의 제조

[0114] 염소 가스(303) 대신에 염소계 표백제(NaOCl 12%) 900ml을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 수행하여 파라페닐렌디아민(320) 58g을 제조하였다.(순도 97%, 수율 89%)

[0116] [실시예 9] 파라페닐렌디아민의 제조

[0117] 에틸 아세테이트(312) 대신에 벤젠을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법을 수행하여 파라페닐렌디아민(320) 61g을 제조하였다 (순도 98%, 수율 92%).

[0119] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

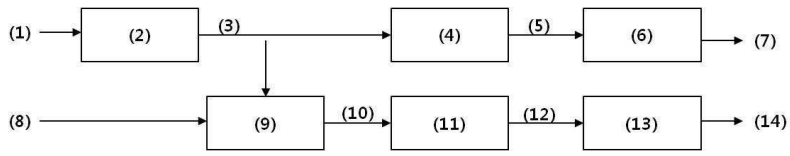
[0120] (1)디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물, (2) 염소화 반응(Chlorination), (3)염소화 반응물, (4) 아미드화 반응(Amidation), (5) 아미드화 반응물, (6) 재배치 반응(Rearrangement), (7) 파라페닐렌 디아민, (8) 헥사클로로파라자일렌, (9) 아실화 반응(Acylation), (10) 테레프탈산 클로라이드, (11) 아미드화 반응(Amidation), (12) 테레프탈아미드, (13) 재배치 반응(Rearrangement), (14) 파라페닐렌 디아민

(201) 디메틸 테레프탈레이트의 제조공정 부산물, (202) 염소 가스, (203) 염소화 반응기, (204) 배출 가스(Off-gas), (205) 염소화 반응물, (206) 헥사클로로파라자일렌, (207) 루이스산 촉매, (208) 아실화 반응기, (209) 배출 가스(Off-gas), (210) 아실화 반응물, (211) 증류탑, (212) 고비점 잔류액(Tar), (213) 테레프탈산 클로라이드, (214)암모니아 가스, (215) 고압 아미드화 반응기, (216) 아미드화 반응물, (217) 세척수, (218) 필터, (219) 폐수, (220) 테레프탈아미드.

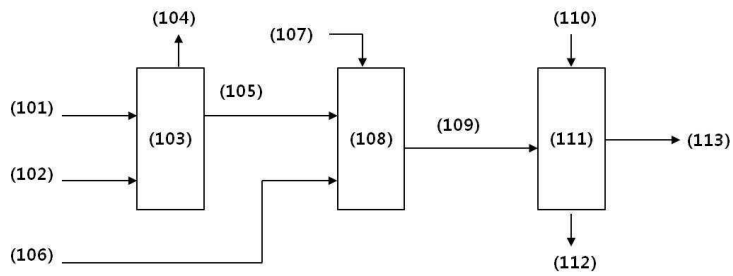
(301)테레프탈아미드, (302) 가성소다 수용액, (303) 염소 가스, (304) 염소화 반응기, (305) 염소화 반응물, (306) 세척수, (307) 필터, (308) 폐수, (309) 염소화 테레프탈아미드, (310) 재배치 반응기, (311) 재배치 반응물, (312) 추출 용매, (313) 추출기, (314) 폐수, (315) 유기 성분층, (316) 1차 증류탑, (317) 증류 잔류물, (318) 2차 증류탑, (319) 고비점 잔류물(Tar), (320) 파라페닐렌디아민.

도면

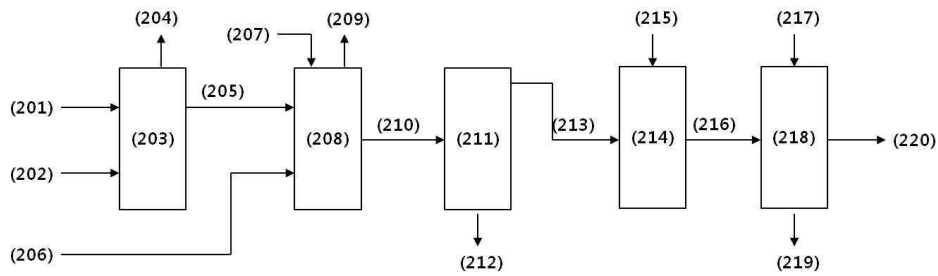
도면1



도면2



도면3



도면4

