(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07F 9/6574

(45) 공고일자 2002년02월07일
(11) 등록번호 10-0323842
(24) 등록일자 2002년01월26일

(21) 출원번호	10-2001-7003826	(65) 공개번호	특0000-0000000
(22) 출원일자	2001년03월26일	(43) 공개일자	0000년00월00일
(62) 원출원	특허특1999-7000390		
	원출원일자 : 1999년01월19일	심사청구일자	1999년01월19일
번역문 제출일자	2001년03월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/02357	(87) 국제공개번호	WO 1998/54194
(86) 국제출원출원일자	1998년05월28일	(87) 국제공개일자	1998년12월03일

(81) 지정국 국내특허 : 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 97-142146 1997년05월30일 일본(JP)

(73) 특허권자
닛폰 유시 가부시키가이샤
우노 마사야스
일본 150 도쿄도 시부야쿠 에비스 4쵸메 20반 3고

(72) 발명자
기타노시게루
일본305-0821이바라키켄츠쿠바시가스가2-17-14
오오타도시히코
일본470-2362아이치켄지타군다케토요쵸록칸야마2쵸메34반지
스즈키히로시
일본870-0164오이타켄오이타시아케노니시2-26-1
하야시아키오
일본277-0831치바켄가시와시네도421-3
무라타요시시게
일본121-0055도쿄도아다치쿠가헤이3-12-12
마츠야마가즈오
일본443-0103아이치켄가마고오리시가타하라쵸기타하마16-7
나카모토겐이치로
일본305-0821이바라키켄츠쿠바시가스가2-26-2

(74) 대리인 박종혁

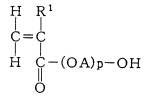
심사관 : 이순국

(54) (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법

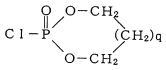
요약

화학식 1의 화합물(R^1: H, $-CH_3$, A:C1 10 알킬렌기, p:1 10)과, 화학식 2의 클로로디옥사 인유도체(q:0,1)를, 화학식 3의 제 2급 아민(R^2,R^3:C3 8알킬기, 시클로알킬기, C6 9아릴기, 아릴알킬기등)의 존재하에 반응시켜, 화학식 4의 (메타)아크릴레이트 유도체를 얻고, 다음에, 화학식 5의 제 3급 아민(R^4, R^5, R^6:C1 4의 알킬기 등)을 반응시키는 화학식 6의 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법.

(화학식 1)

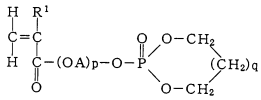


(화학식 2)



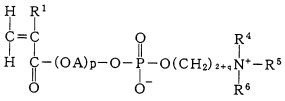
(화학식 3)

(화학식 4)



(화학식 5)

(화학식 6)



대표도

도 1

색인어
(메타)아크릴레이트, 디옥사포스포란, 디옥사포스포리난

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1-1에 있어서 측정한^{31} P-NMR의 측정결과를 나타내는 챠트이다.

도 2는 비교예 1-1에 있어서 측정한^{31} P-NMR의 측정결과를 나타내는 챠트이다.

도 3은 비교예 1-2에 있어서 측정한^{31} P-NMR의 측정결과를 나타내는 챠트이다.

도 4는 비교예 1-3에 있어서 측정한^{31} P-NMR의 측정결과를 나타내는 챠트이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, (메타)아크릴레이트기와, 디옥사포스포란기 또는 디옥사포스포리난기를 갖는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법에 관한 것이다.

인지질은, 생체막을 구성하는 성분으로서 알려져 있다. 인지질의 일종인 포스파티딜콜린은, 극성부에 포스포릴콜린기기를 갖는 장쇄 알킬카르복실산 글리세린 에스테르이다.

근래, 이 포스포릴콜린기를 갖는 인지질유사화합물의 합성이 시도되고 있다. 예컨대, 2-클로로-2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란(이하, 'COP'라고 하는 경우가 있다)과, 수산기를 갖는 화합물을, 탈염화수소포착제로서 작용하는 트리에틸아민 등의 제 3급 아민의 존재하에서 반응시켜, 2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란 유도체를 얻고, 이어서, 얻어진 유도체와 트리메틸아민을 반응시킴으로써, 목적으로 하는 포스포릴콜린기를 갖는 유도체를 제조하는 방법이 알려져 있다(Bull. Soc. Chim. Fr., p667-671, 1974년, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 283 Serie C, p229-231, 1976년, Zh. 0rg. Khim. 16(1), p31-33, 1980, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 275 Serie C, p1125-1127, (1972)).

한편, 포스포릴콜린기를 갖고, 또한 중합성기로서 (메타)아크릴로일기를 도입한 2-((메타)아크릴로일옥시) 알킬-2-(트리메틸암모늄)에틸포스페이트(이하, '(M)APC'라고 하는 경우가 있다)도 알려져 있다. 이 '(M)APC'의 제조법, 및 이 '(M)APC'의 중간체가 되는, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포릴)알킬 (메타)아크릴레이트(이하, 'OP(M)A'라고 하는 경우가 있다)의 제조법도 제안되어 있다.

예컨대, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트와 'COP'를, 제 3급 아민의 존재하에서 반응시켜, 부생성물인 제 3급 아민의 염화수소염을 제거함으로써 중간체인 'OPMA'를 제조하는 방법, 얻어진 'OPMA'를 트리메틸아민 등의 제 3급 아민과 반응시킴으로써 'MAPC'를 제조하는 방법이 알려져 있다(특공평 2-49316호공보, 국제공개특허 WO95/14702호 명세서). 그러나, 이 제조법은, 탈염화수소포착제로서 쓰는 제 3급 아민에 기인하는 부생성물의 충분한 제거가 곤란하다. 더구나, 반응액 및 목적물의 '(M)APC'가 담황색 또는 다갈색으로 착색한다는 문제가 생긴다. 또한, 반응속도도 충분히 빠르다고는 할 수 없다.

그래서, 상기 제 3급 아민을 사용하지않고, 감압하에서 반응시키는 방법이 제안되어 있다(특개평 8-239394호공보). 그러나, 이 방법에서는, 감압하에서 반응시키기 때문에 염화수소가스가 발생하고, 이 가스를 제거하는데 장시간을 요하며, 또한 반응율이 낮다는 문제가 있다.

또한, 특정한 아세토니트릴을 사용하여, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트와, 'COP'를, 트리에틸아민의 존재하에서 반응시키고, 계속하여, 트리메틸아민과 반응시켜 개환시키고, 필요에 의해, 건조 아세토니트릴로 생성물을 재결정하고, '(M)APC'를 제조하는 방법도 제안되어 있다(특표평 9-505578호공보). 그러나, 이 방법에 있어서도 상기 반응액 및 생성물의 착색이 생기기 때문에, 예컨대, 얻어진 '(M)APC'를 중합하여 콘택트렌즈를 제작하는 경우에는, 활성탄 등에 의한 흡착처리, 재결정처리 또는 칼럼크로마토그래피 등에 의해서 '(M)APC'로부터 착색성분을 분리하는 공정을 행할 필요가 생겨, 제조공정을 간소화할 수 없다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

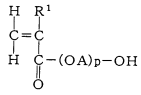
본 발명의 목적은, 반응속도가 빠르고, 생성물을 고수율, 또한 고순도로 얻을 수 있는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 별도의 목적은, 반응액 및 생성물의 착색을 억제하여, 정제공정을 간략화할 수 있는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법을 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 탈염화수소포착제로서 종래 사용되고 있는 제 3급 아민 대신에, 특정한 염기도를 갖고, 또한 입체적구조를 갖는 제 2급 아민을 이용함으로써, 착색성분을 포함하는 부생성물의 생성을 억제할 수 있고, 더구나 빠른 반응속도로 목적물을 얻을 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉 본 발명에 의하면, 화학식 1로 나타내는 화합물과,

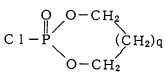
화학식 1



(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 탄소수1 10의 직쇄 또는 분기 알킬렌기를 나타내며, p는 1 10의 정수를 나타낸다.)

화학식 2로 나타내는 클로로디옥사포스포란 유도체 또는 클로로디옥사포스포리난 유도체로 이루어지는 클로로디옥사인유도체를,

화학식 2



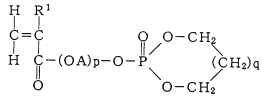
(식중, q는 0 또는 1을 나타낸다.)

화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 존재하에서 반응시키는 공정을 포함하는

화학식 3

(식중, R^2 및 R^3는, 동일 또는 다른 기이고, 탄소수3 8의 이소알킬기, sec-알킬기, tert-알킬기, 시클로알킬기, 탄소수6 9의 아릴기 또는 아릴알킬기를 나타낸다. 또한 R^2 및 R^3는 서로 연결하여 고리를 형성하고 있어도 좋다.) 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법이 제공된다(이하, 본 발명의 제1의 제조법이라고 한다).

화학식 4



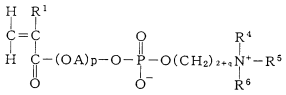
(식중, R^1, A, p 및 q는, 화학식 1 및 2의 R^1, A, p 및 q와 동일하다.)

또한 본 발명에 의하면, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과, 상기 화학식 2에서 나타내는 클로로디옥사 인유도체(이하, 화학식 2로 나타내는 유도체라는 경우가 있다)를, 상기 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 존재하에서 반응시켜 상기 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 얻는 공정, 및 얻어진 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체와 화학식 5로 나타내는 제 3급 아민을 반응시키는 공정을 포함하는

화학식 5

(식중, R^4, R^5 및 R^6은, 동일 또는 다른 기이고, 탄소수1 4의 알킬기를 나타내고, 이들은 서로 연결하여 고리를 형성하고 있어도 좋다.) 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법이 제공된다(이하, 본 발명의 제 2의 제조법이라고 한다).

화학식 6



(식중, R^1, A, p 및 q는, 상기 화학식 1의 R^1, A, p 및 q와 동일하고, R^4, R^5 및 R^7은 상기 화학식 5의 R^4, R^5 및 R^7과 동일하다.)

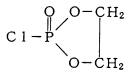
발명의 바람직한 실시 형태

본 발명의 제1 및 제2의 제조법에 있어서, 원료로서 사용하는 상기 화학식 1로 나타내는 화합물로서는, 예컨대, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시-2-메틸프로필메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 펜타프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 헥사프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 이소부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 헥사메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 옥타메틸렌

글리콜모노(메타)아크릴레이트, 데실메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리이소부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

본 발명의 제1 및 제2의 제조법에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과 반응시키는 상기 화학식 2로 나타내는 유도체는, 식중 q가 0 또는 1이고, 특히 q=0인 경우는, 화학식 7로 나타내는 2-클로로-2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란(COP)이 된다.

화학식 7



화학식 2로 나타내는 유도체의 q가 0 또는 1인 어느 화합물도, 예컨대, 'Chemistry and Industry' (0ct. 20, (1962), p1828)에 기재되는 R. S. Edmundson의 방법에 의해 제조할 수 있다.

본 발명의 제1 및 제2의 제조법에서는, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과, 상기 화학식 2로 나타내는 유도체를, 상기 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 존재하에서, 이 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민을 탈염화수소 포착제로서 사용하여 반응시킨다.

화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민으로서는, 예컨대, 디이소프로필아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디-tert-부틸아민, 디이소헵틸아민, 디-sec-헵틸아민, 디-tert-헵틸아민, 디이소헥실아민, 디-sec-헥실아민, 디-tert-헥실아민, 디이소옥틸아민, 디-sec-옥틸아민, 디-tert-옥틸아민, 디시클로헥실아민, N-tert-부틸이소프로필아민, N-tert-부틸이소부틸아민, 디페닐아민, 디벤질아민, 디네오펜틸아민 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 디이소프로필아민, 디-sec-부틸아민, 디-tert-부틸아민, 디이소옥틸아민을 들 수 있다. 이들 제 2급 아민은, 사용에 있어서 단독 또는 혼합물로서 쓰인다.

본 발명의 제1 및 제2의 제조법에 있어서, 상기 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 존재하, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과 상기 화학식 2로 나타내는 유도체를 반응시키기 위해서는, 예컨대, (A) 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과 상기 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민을 미리 용매에 용해하여 용액으로 해놓고, 상기 화학식 2로 나타내는 유도체와 용매와의 혼합용액중에 적하하여, 적하후 교반하면서 반응시키는 방법; (B) 상기 화학식 2로 나타내는 유도체와 용매를 미리 혼합하여 혼합용액으로 해놓고, 이 혼합용액을, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과 상기 화학식 3으로 나타내는 제2급 아민을 용매에 용해한 용액중에 적하하여 반응시키는 방법을 들 수 있다.

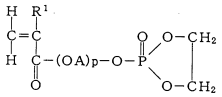
상기 반응에 있어서의 각 성분의 넣는 몰비는, 화학식 1로 나타내는 화합물: 화학식 2로 나타내는 유도체: 화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민이, 몰비로 1:0.75 2:0.75 2, 특히, 1:0.8 1.2:1.0 1.5의 범위가 바람직하다.

상기 반응에 사용되는 용매로서는, 바람직하게는, 테트라히드로푸란(이하 'THF'라고 생략한다), 디에틸에테르, 아세토니트릴(이하 'MeCN'이라고 약기한다), 아세트산에틸(이하 'AcEt'라고 약기한다), 클로로포름($CHCl_3$), 염화메틸렌 등을 들수 있다. 용매의 사용량은 특히 한정되지 않지만, 통상, 화학식 2로 나타내는 유도체에 대하여, 50 300용량%/중량이 바람직하다.

상기 반응은, 상기 적하시의 용매온도가 -50 20℃, 특히 -20 5℃로 되도록 온도제어하여 행하는 것이 바람직하다. 또한 적하종료후는 상온정도로 교반하면서 반응시키는 것이 바람직하다. 반응시간은, 1 12시간, 특히 2 5시간이 바람직하다.

이 반응에 의해, 상기 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체가 얻어진다. 특히, 화학식 2로 나타내는 유도체로서, 상기 화학식 7로 나타내는 'COP'를 이용한 경우 (q=0)에는, 화학식 8로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체가 얻어진다.

화학식 8



(식중, A 및 p는, 화학식 1의 A 및 p와 동일하다.)

상기 화학식 4(화학식 8을 포함한다)로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체로서는, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란-2-일옥시) 에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-옥소1,3,2-디옥사포스포란-2-일옥시) 디에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일옥시) 에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일옥시) 에톡시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

상기 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 제조하는 반응에서는, 제 2급 아민의 염화수소염도 생성하지만, 이 부생성물은 침전하기 때문에, 예컨대 여과조작 등에 의해 용이하게 분리할 수 있다.

본 발명의 제2의 제조법에서는, 상기 얻어진 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체와, 상기 화학식 5로 나타내는 제 3급 아민을 반응시키는 공정을 더 행함으로써, 상기 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 얻을 수 있다.

상기 화학식 5로 나타내는 제 3급 아민으로서는, 예컨대, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 에틸렌이민, 피롤리딘 등을 들 수있다.

상기 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체와 상기 화학식 5로 나타내는 제 3급 아민을 반응시키기위해서는, 예컨대, 양 성분을 용매중에서 혼합하고, 0 80℃정도의 온도로, 수시간 수십시간 교반 또는 진탕시켜 반응시킬수 있다.

이 반응에 있어서 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체와 화학식 5로 나타내는 제 3급 아민을 넣는 몰비는, 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체 1몰에 대하여, 상기 화학식 5로 나타내는 제3급 아민 0.5 5 몰로 하는것이 바람직하다.

상기 반응에 사용되는 용매로서는, 바람직하게는, 'MeCN', 'THF', 아세톤, 'AcEt', CHÇ₂Ç₂을 들 수 있다.

바람직하게는 상기 화학식 1로 나타내는 화합물과 상기 화학식 2로 나타내는 유도체를 반응시킬 때에 사용한 용매와 동일한 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 특히, 'MeCN', 'THF' 또는 'AcEt'를 사용하는 경우, 목적물의 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체가 이들의 용매에 녹지않기때문에, 반응진행에 따라 목적물을 석출결정화시켜 얻을 수 있다. 한편, 목적물을 용해하는 용매를 사용하여 반응시킨 경우라도, 반응종료후, 반응액을, 목적물이 용해하지않는 대량의 불용성용매, 예컨대 아세톤 등에 가함으로써, 목적물을 석출시켜, 정제할 수 있다.

상기 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체로서는, 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2-(트리메틸암모늄)에틸포스페이트, 2-((메타)아크릴로일디에톡시)에틸-2-(트리메틸암모늄)에틸포스포릴콜린, 2-((메타)아크릴로일옥시)에틸-2-(트리메틸암모늄)프로필포스페이트, 2-((메타)아크릴로일에톡시)에틸-2-(트리메틸암모늄)프로필포스페이트 등을 들 수 있다.

본 발명의 제1의 제조법에서는, 제 3급 아민을 쓰지 않고서, 특정한 제 2급 아민을 사용하여 반응시키기 때문에, 부생성물이 적고, 또한 반응속도가 빠르며, 단시간에 수율좋게 착색성분이 적은 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 얻을 수 있다. 또한, 이 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 중간체로서 사용하는 본 발명의 제2의 제조법에서는, 정제공정을 간략화할수 있어, 백색결정상태에서 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 수율좋게, 또한 고순도로 얻을 수 있다.

발명의 구성 및 작용

실시예

이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명하지만 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1-1

온도센서, 적하조, 교반기, 항온쟈켓을 구비한 3리터(L)의 반응가마에, 'COP' 142.5g(1mo1) 및 용매로서 'THF' 1500m1를 넣고, 2℃로 냉각한 후, 적하조측에, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트(이하 'HEMA'라고 생략한다) 130.1g(1mol), 디이소프로필아민 101.2g(1mo1) 및 'THF' 500m1를 넣고, 이 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하종료후, 5℃에서 1시간 반응시킨 후, 20℃에서 2시간 반응시켰다. 반응후, 석출한 부생성물인 디이소프로필아민염화수소염을 여과하여, 용매를 유거하고, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란-2-일옥시)에틸메타아크릴레이트(이하, 'OPMA-1'이라고 약기한다)를 얻었다. 수율은 95%, 순도는 98.5%였다. 또, 'OPMA-1'의 전화율 및 순도의 측정은, 반응액을 샘플링하여^{31} P-NMR 분석에 의해 행하였다. 결과를 도1 및 표1에 나타낸다.

^{31} P-NMR 분석은, 기종 'JE0L JNM-EX270' (일본전자(주)제)을 쓰고, 270MHz의 조건에서 행하였다. 순도의 결정은, 검출피크의 전면적에 대한 'OPMA-1'(18.5 19.5ppm)의 적분면적비로부터 산출하였다. 결과를 표1에 나타낸다.

'OPMA-1'의 착색의 평가는, JlS K0071(1993)의「화학품의 색 및 황산착색시험방법」에 준하여 행하였다. 또, 측정용의 시료로서는, 반응시, 아민의 염화수소염을 여과로 제거한 'OPMA-1'의 반응액을 액체시료용 비색관(지름10mm)에 채용하여, 하젠표준비색액과 목시로 대비하여 하젠단위색수에 의해 평가하였다. 결과를 표1에 나타낸다.

비교예 1-1 1-3

실시예 1-1에 있어서, 디이소프로필아민 101.2g(1mol)의 대신에, 제 2급 아민인 디에틸아민 73.1g(1mo1)(비교예 1-1), 디부틸아민 129.3g(1mo1)(비교예 1-2) 또는 제 3급 아민인 트리에틸아민 101.2g(1mo1)(비교예 1-3)을 사용한 이외는, 각각 실시예 1-1과 같이 반응을 행하여 'OPMA-1'을 얻어, 각 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한,^{31} P-NMR 분석 결과를 도2(비교예 1-1), 도3(비교예 1-2) 및 도4(비교예 1-3)에 각각 나타낸다.

[표 1]

		실시예	비교예		
		1-1	1-1	1-2	1-3
원료	HEMA의 양(g)	130.1	130.1	130.1	130.1
	COP의 양(g)	142.5	142.5	142.5	142.5
	아민의 종류	디이소프로필아민	디에틸아민	디부틸아민	트리에틸아민
	아민의 양(g)	101.2	73.1	129.3	101.2
용매	THF(리터)	2	2	2	2
조건	HEMA/COP/아민(몰비)	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
	반응온도(℃)	5	5	5	5
OPMA로의전화율(%)	반응시간2시간	99.0	22.5	31.2	94.5
	4시간	-	38.1	47.7	95.2
	6시간	-	49.8	58.9	95.6
	8시간	-	59.7	65.5	95.8
용매유거후의 OPMA의 순도		98.5%	59.0%	65.2%	95.0%
반응용액의 색수(하젠)		35	40	35	80

표 1의 결과에서, 제 2급 아민을 쓴 실시예 1-1에서는, 제 3급 아민을 쓴 비교예에 비하여, 반응시간이 빠르고, 더구나 높은 수율로 순도가 높은 목적물이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1-1에서는, 얻어진 목적물의 착색도 적은 것을 알 수 있다.

실시예 2-1

실시예 1-1에서 합성한 'OPMA-1' 224g(0. 95 mo1)을, 밀봉마개를 구비한 내압용기에 옮겨, 'MeCN' 1200m1 및 트리메틸아민 118g(2 mo1)을 첨가하여 밀봉마개를 하고, 60℃, 12시간 교반하였다. 과잉의 트리메틸아민을 유거한 후, 5℃에서 24시간 방치후, 생성한 결정을 드라이 박스중에서 여과하여, 감압건조하고 최종생성물인 2-(메타아크릴로일옥시)에틸-2-(트리메틸암모늄)에틸포스페이트 (이하 'MAPC-1'라고 약기한다)의 백색결정 259g을 얻었다. 수율은 95%였다.

얻어진 'MAPC-1'에 증류수를 가하여 농도를 15중량%로 한 수용액에 대하여, 실시예 1-1과 같이 하젠단위색수를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 2-1 2-3

비교예 1-1 1-3에서 합성한 'OPMA-1'을 써서, 실시예 2-1과 같이 최종생성물인 'MAPC-1'의 합성을 행하여, 같은 평가를 행하였다. 수량, 수율 및 하젠단위색수의 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 비교예 2-1에서는 'MAPC-1'의 백색결정을 얻을 수 없었다.

[표 2]

	실시예	비교예		
	2-1	2-1	2-2	2-3
결정생성의 유무	유	무	유	유
수량(g)	259	-	124	232
수율(%)	95	-	46	85
15중량 % 수용액의 색수(하젠)	60	-	70	150

표 2의 결과에서, 실시예 1-1에서 얻어진 'OPMA-1'을 사용한 실시예 2-1에서는, 어느 비교예보다도 높은 수율로 목적의 'MAPC-1'가 얻어지고, 또한 착색이 적은 것을 알 수 있다.

비교참고예 1

비교예 2-3에서 합성한 'MAPC-1'의 15중량% 수용액 50ml에 대하여, 입상활성탄 0.5g을 가하여, 상온에서 120분간 교반하였다. 그 후, 정치한 후, No. 5C의 여지로 여과하여 활성탄을 제거하고, 'MAPC-1'의 탈색처리한 용액을 얻었다. 이 용액을 이용하여 하젠단위색수를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

비교참고예 2

비교예 2-3에서 합성한 'MAPC-1'의 15중량% 수용액 50m1에 대하여, 활성백토 (상품명「교와드 700」(교와가가쿠 고교(주)제)1g을 가하여, 상온에서 120분간 교반하였다. 그후, 정치한 후, No. 5C의 여지로 여과하여 활성백토를 제거하고, 'MAPC-1'의 탈색처리한 용액을 얻었다. 이 용액을 이용하여 하젠단위색수를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	실시예	비교예	참고비교예	
	2-1	2-3	1	2
15중량%의 수용액의 색수(하젠)	60	150	70	100

표 3의 결과에서, 비교예 2-3에서 합성한 'MAPC-1'을, 탈색처리한 참고비교예 1 및 2의 어느쪽도 실시예 2-1의 착색평가보다 뒤떨어져 있는 것을 알 수 있다.

실시예 3-1

'HEMA' 130.1g(1mol) 대신에 디에틸렌글리콜모노메타아크릴레이트(이하, 'DEGMA'라고 약기한다)174.2g(1mol)를 사용한 이외는, 실시예 1-1과 같이 반응을 행하여, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란-2-일옥시)디에톡시에틸메타아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 생성물에 관해서 실시예 1-1과 같은 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

실시예 3-2

'HEMA' 130.1g(1mo1) 대신에 트리에틸렌글리콜모노메타아크릴레이트(이하, 'TEGMA'라고 약기한다) 218.2g(1mo1)을 사용한 이외는, 실시예 1-1과 같이 반응을 행하여, 2-(2-옥소-1,3,2-디옥사포스포란-2-일옥시)디에톡시에틸메타아크릴레이트를 얻었다. 얻어진 생성물에 관해서 실시예 1-1과 같은 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

비교예 3-1

'HEMA' 130.1g(1mo1)의 대신에 'DEGMA' 174.2g(1mo1)을 사용하고, 또한 디이소프로필아민 101.2g(1mo1)의 대신에 트리에틸렌아민 101.2g(1mo1)을 사용한 이외는, 실시예 1-1과 같이 반응을 행하였다. 얻어진 생성물에 대하여 실시예 1-1과 같은 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

비교예 3-2

HEMA 130.1g(1mo1)의 대신에 'TEGMA' 218.2g(1mo1)을 사용하고, 또한 디이소프로필아민 101.2g(1mo1)의 대신에 트리에틸렌아민 101.2g(1mol)을 사용한 이외는, 실시예 1-1과 같이 반응을 행하였다. 얻어진 생성물에 대하여 실시예 1-1과 같은 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

		실시예		비교예	
		3-1	3-2	3-1	3-2
원료	중합성 화합물의 종류	DEGMA	TEGMA	DEGMA	TEGMA
	양(%)	174.2	218.2	174.2	218.2
	COP의 양(g)	142.5	142.5	142.5	142.5
	아민의 종류	디이소프로필아민	디이소프로필아민	트리에틸아민	트리에틸아민
	아민의 양(g)	101.2	101.2	101.2	101.2
용매	THF(리터)	2	2	2	2
조건	중합성 화합물/COP/아민(몰비)	1/1/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
	반응온도(℃)	5	5	5	5
목적물의전화율(%)	반응시간2시간	97.7	96.5	88.6	86.4
	4시간	-	-	89.1	87.7
	6시간	-	-	90.4	88.1
	8시간	-	-	90.6	88.1
용매유거후의 목적물 순도		97.0%	96.1%	89.9%	88.0%
반응용액의 색수(하젠)		50	50	70	100

표 4의 결과에서, 제 2급 아민을 이용한 실시예 3-1 및 3-2에서는, 제 3급 아민을 이용한 비교예에 비하여, 반응시간이 빠르고, 더구나 높은 수율로 순도가 높은 목적물이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 3-1 및 3-2에서는, 얻어진 목적물의 착색도 적은 것을 알 수 있다.

실시예 4-1

교반기, 온도계를 구비한 50리터의 반응용기에, 'COP' 2.14kg(15mo1)및 용매로서 'THF' 25리터를 넣고, 5℃로 냉각하였다. 그 후, 'HEMA' 1.95kg(15mol), 디이소프로필아민 1.53kg(15mo1) 및 'THF' 5리터의 혼합용액을 5시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하종료후, 3시간후에 반응용기의 내외의 온도차를 인정할 수 없었다. 그 후, 석출한 디이소프로필아민의 염화수소염을 여별하여, 여액의 용매를 유거하고 중간체인 'OPMA-1'을 3.40kg 얻었다. 수율은 96%, 순도는 99%이었다. 또, 'OPMA-1' 전화율 및 순도의 측정은, 반응액을 샘플링하여 ^{31}P-NMR에 의해 분석하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

비교예 4-1

디이소프로필아민 1.53kg (15mo1) 대신에, 트리에틸아민 1.53kg(15mol)을 사용한 이외는, 실시예 4-1과 같이 반응을 행하였다. 이때, 적하종료후, 9시간후에 반응용기의 내외의 온도차를 인식할 수 없었다. 그 후, 석출한 트리에틸아민의 염화수소염을 여별하여, 여액의 용매를 유거하고 중간체인 'OPMA-1'를 3.22kg 얻었다. 수율은 91%, 순도는 95%였다. 각각의 결과를 표 5에 나타낸다.

실시예 4-2

실시예 4-1에서 합성한 'OPMA-1' 3.40kg을, 50리터의 반응용기에 옮겨, 'MeCN' 18리터를 가하여 혼합하고, 트리메틸아민 0.89kg(15mo1)을 가하여, 상온에서 40시간 교반하여 반응시켰다. 반응종료후, 과잉의 트리메틸아민을 감압유거하여, 5℃에서 24시간 방치한 후, 생성한 결정을 여별하였다. 여별한 결정을 상온에서 감압건조하고, 최종생성물인 'MAPC-1'의 백색결정 3.23kg을 얻었다. 수율은 76%였다. 각각의 결과를 표 5에 나타낸다.

비교예 4-2

비교예 4-1에서 합성한 'OPMA-1' 3.22kg을 이용하여 실시예 4-2와 같이 반응을 행하였다. 최종생성물인 'MAPC-1'의 백색결정 2.78kg을 얻었다. 수율은 69%였다. 각각의 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

	실시예	비교예
	4-14-2	4-14-2
적하시간	5시간	5시간
OPMA반응종료시간	3시간	9시간
OPMA순도(%)	99	95
OPMA수율(%)	96	91
MAPC수율(%)	76	69

표 5의 결과에서, 실시예 4-1 및 4-2는, 비교예 4-1 및 4-2에 비하여 반응속도도 빠르고, 목적물의 수율이 높은 것을 알 수 있다.

발명의 효과

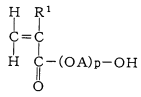
본 발명의 제1의 제조법에서는, 제 3급 아민을 쓰지 않고서, 특정한 제 2급 아민을 사용하여 반응시키기 때문에, 부생성물이 적고, 또한 반응속도가 빠르며, 단시간에 수율좋게 착색성분이 적은 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 얻을 수 있다. 또한, 이 화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 중간체로서 사용하는 본 발명의 제2의 제조법에서는, 정제공정을 간략화할수 있어, 백색결정상태에서 화학식 6으로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체를 수율좋게, 또한 고순도로 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 나타내는 화합물과,

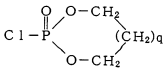
(화학식 1)



(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 탄소수1 10의 직쇄 또는 분기알킬렌기를 나타내며, p는 1 10의 정수를 나타낸다.)

화학식 2로 나타내는 클로로디옥사 인유도체를

(화학식 2)



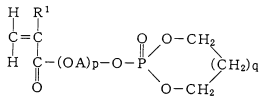
(식중, q는 0 또는 1을 나타낸다)

화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 존재하에서 반응시키는 공정을 포함하는

(화학식 3)

(식중, R^2 및 R^3는 이소프로필기를 나타낸다. 또한 R^2 및 R^3는 서로 연결하여 고리를 형성하고있어도 좋다.)화학식 4로 나타내는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법.

(화학식 4)



(식중, R^1, A, p 및 q는, 화학식 1 및 2의 R^1, A, p 및 q와 동일하다.)

청구항 2.

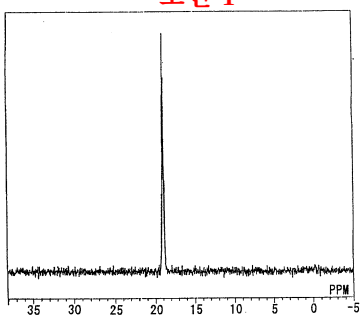
제 1 항에 있어서, 화학식 1로 나타내는 화합물:화학식 2로 나타내는 클로로디옥사 인유도체:화학식 3으로 나타내는 제 2급 아민의 넣는 몰비가, 1:0.75 2:0.75 2인 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법.

청구항 3.

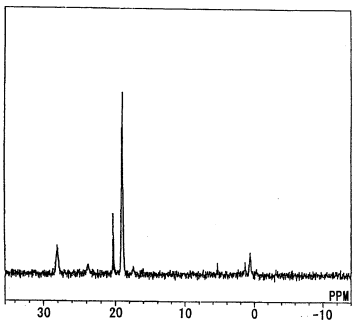
제 1 항에 있어서, 화학식 1로 나타내는 화합물과 화학식 2로 나타내는 클로로디옥사 인유도체를 반응시키는데 있어서, 용매의 존재하에서 해당 용매의 온도를 -50 20℃로 제어하여 행하는 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴레이트 유도체의 제조법.

도면

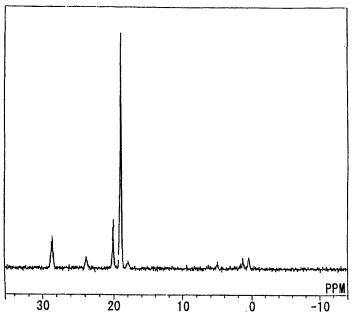
도면 1



도면 2



도면 3



도면 4