

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-502883

(P2007-502883A)

(43) 公表日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.

C08G 73/02 (2006.01)

F I

C08G 73/02

テーマコード (参考)

4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-523780 (P2006-523780)
 (86) (22) 出願日 平成16年8月16日 (2004.8.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年2月20日 (2006.2.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2004/002048
 (87) 国際公開番号 W02005/016994
 (87) 国際公開日 平成17年2月24日 (2005.2.24)
 (31) 優先権主張番号 10-2003-0056782
 (32) 優先日 平成15年8月18日 (2003.8.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2003-0061492
 (32) 優先日 平成15年9月3日 (2003.9.3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500116041
 エスケー ケミカルズ カンパニー リミ
 テッド
 大韓民国 キュンギドゥ スーウォンシ
 チャンガンダ ジュンジャ 1 ドン 6
 O O
 (74) 代理人 100090251
 弁理士 森田 憲一
 (74) 代理人 100139594
 弁理士 山口 健次郎
 (72) 発明者 ヤン キュンウ
 大韓民国, ソウル 150-072, ヨン
 ドゥンボ区, テリム2洞, 1059-49
 , スイート 402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法

(57) 【要約】

高粘度反応炉及び有毒性溶媒を必要しないで、多様なポリアルキレンバイグアニジン塩が得られるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を開示する。

前記製造方法は、溶媒の存在あるいは不在下で、アルキレンジアミン二塩酸塩及びジシアンアミド金属塩を重合する段階と、重合生成物に水及びアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を投入して前記重合生成物を中和する段階と、中和された重合生成物を定置することで相分離を誘導した後、水溶液層から中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層を分離する段階と、分離されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層に酸を添加する段階と、を含み、また、前記 ポリアルキレンバイグアニジン塩は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩とを溶媒の存在下で重合する段階と、得られた重合生成物から溶媒及び副産物を除去する段階のより製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒の存在あるいは不在下で、アルキレンジアミン二塩酸塩及びジシアンアミド金属塩を重合する段階と、

重合生成物に水及びアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を投入して前記重合生成物を中和する段階と、

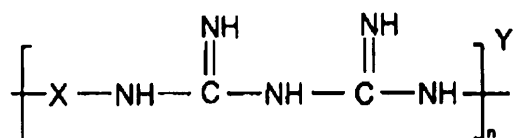
中和された重合生成物を定置することで相分離を誘導した後、水溶液層から中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層を分離する段階と、

分離されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層に酸を添加する段階と、を含むことを特徴とする化学式 1 で表示されるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

10

《化学式 1》

【化 1】



前記化学式 1 において、Y は HCl、HBr、HI、硝酸、炭酸、硫酸、リン酸、酢酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、ソルビン酸、フマル酸、マレイン酸及びエピクロロヒドリン酸からなる群から独立的に選択され、n は 1 以上の正数であり、X は隣接する窒素原子の間に存在する C3 - C17 架橋原子団 (bridging group) を示す。

20

【請求項 2】

前記 X は、その間に異種元素を有するアルキレン基であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 3】

前記アルキレンジアミン二塩酸塩は、ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、デカメチレンジアミン二塩酸塩、ビス - (4 - アミノプロピル) エーテル二塩酸塩、4,4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン二塩酸塩、1,4 - ジ - (4 - アミノプロポキシ) ベンゼン二塩酸塩、N,N' - ジ - イソブチル - アミノヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、トリメチレンジアミン二塩酸塩、ビス - (1 - アミノ - 3 - プロピル) - エーテル二塩酸塩、1,3 - ビス - メチルアミノネオペンタン二塩酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

30

【請求項 4】

前記ジシアンアミド金属塩の金属は、ナトリウム、亜鉛、カルシウム、銅及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒は、多価アルコールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

40

【請求項 6】

前記溶媒は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3 - プロピレングリコール、1,2 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2 - メチル - 1,2 - プロピレングリコール、1,2 - ブチレングリコール、1,4 - ブチレングリコール、1,5 - ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6 - ヘキサングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、アルファメチルグルコシド、2 - メチル - 2,4 - ペンタングリコール、メチルセルロース、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビスフェノール A 酸化プロピレン付加物、ジブromoネオペンチルグリコール及びこれらの混合物からなる群から選択されることを

50

特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 7】

前記溶媒の量は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の総 100 重量部に対して 1 乃至 200 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 8】

前記水の量は、前記ジシアンアミド金属塩の量に対してモル比で 5 乃至 40 倍であることを特徴とする請求項 1 にポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 9】

前記酸量は、前記ジシアンアミド金属塩の量に対してモル比で 0.2 乃至 2 倍であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

10

【請求項 10】

前記ポリアルキレンバイグアニジン塩は、残留溶媒の 0 乃至 10 重量%を含み、その重量平均分子量は、300 乃至 20,000 であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

【請求項 11】

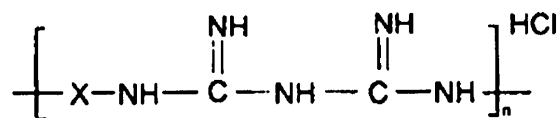
アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩とを溶媒の存在下で重合する段階と、

得られた重合生成物から溶媒及び副産物を除去する段階と、を含むことを特徴とする下記化学式 2 で表示されるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法。

20

《化学式 2》

【化 2】



前記化学式 2 において、X 及び n は、前記化学式 1 で定義したとおりである。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法に関し、より詳しくは、高粘度反応炉及び有毒性溶媒を要しないで多様なポリアルキレンバイグアニジン塩を生産することができるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1930 年代初期以後、置換グアニジン (guanidine) 及びグアニジン誘導体の抗菌能力に関する研究が行われて来た。グアニジン誘導体の抗菌及び抗真菌能力は、医学、農作物の貯蔵及び保存、産業用殺菌剤、プール用殺菌剤、食品工場用殺菌剤、抗菌繊維、抗菌生活用品、目薬用保存剤などの多様な分野において研究されて来た。特に、優秀な抗菌能力を有したことで報告されたポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩に関する研究が活発に行われている。例えば、アメリカ特許第 3,468,898 号公報、第 4,022,834 号公報、第 4,567,174 号公報及び第 4,670,592 号公報にはバイグアニジン塩の抗菌性能が開示されており、アメリカ特許第 2,643,232 号公報及び第 3,428,576 号公報にはポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造方法が開示されている。

40

【0003】

アメリカ特許第 2,643,232 号公報に開示された方法では、ビス - ジシアンジア

50

ミド (bis-dicyanamide) とジアミン (diamine) またはジアミン塩 (diamine salt) を重合することで、ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩を製造する。しかし、この方法は、ビス-ジシアンジアミドを製造するための予備工程が要求される。より詳細には、反応物の一つであるヘキサメチレンビスジシアンアミドは、ブタノール (butanol) 溶媒の存在下でヘキサメチレンジアミン二塩酸塩 (hexamethylenediamine dihydrochloride) とナトリウムジシアンアミド (sodium dicyanamide) を反応させることで製造し、予備工程の生成物は使用前に濾過しておく必要がある。また、この方法の他の問題点はヘキサメチレンビスジシアンジアミドとヘキサメチレンジアミン二塩酸塩は常温で固体状態で存在し、反応効率を高めるためにはその化合物を粉砕する必要があるが、これは大量生産に不適切である。 10

このような問題点を解決するために、アメリカ特許第 3,428,576 号公報では、反応物及び溶媒として塩酸 (hydrochloric acid) 水溶液を使用するポリヘキサメチレンバイグアニジン塩の製造方法を開示している。この方法では、ナトリウムジシアンアミドとヘキサメチレンジアミンが塩酸水溶液に反応する。この反応は水を除去しながら進行する。反応が終了された後、反応生成物をメタノール (methanol) に溶解し、沈澱により NaCl 副産物を除去する。次に、反応生成物を加熱してメタノールを除去して最終製品であるポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を得る。しかし、この方法は反応時間が長すぎて、反応炉を真空状態で維持しなければならない。さらに、この方法では、反応の進行によって生成された NaCl 副産物が反応物の粘度を上昇させる。これは反応混合物が一般的な反応炉で攪拌されることを妨害する。したがって、この反応は高粘度反応炉のように特別にデザインされた反応炉内で実行する必要がある。また、この反応は NaCl 副産物を除去するために、メタノールのような有毒な溶媒とメタノールを除去するための追加加熱工程を必要とし、反応炉はメタノール除去効率を増加させるために反応炉を真空状態で維持しなければならない。また、この方法はポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩だけが製造できるという欠点があった。 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、重合物の粘度が過度に上昇することを防止することにより、高粘度反応炉を必要としないポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を提供することにある。 30

【0005】

本発明の他の目的は、有毒性溶媒を要しないで、最終製品であるポリアルキレンバイグアニジン塩を簡単な工程により得ることができるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を提供することにある。

【0006】

本発明のまた他の目的は、多様なポリアルキレンバイグアニジン塩を製造することができるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明のまた他の目的は、反応物を製造するために別の予備工程を要しないで、良好な反応効率を有して均一な反応を実行するようにするポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を提供することにある。 40

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するための本発明は、溶媒の存在あるいは不在下で、アルキレンジアミン二塩酸塩及びジシアンアミド金属塩を重合する段階と、重合生成物に水及びアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を投入して前記重合生成物を中和する段階と、中和された重合生成物を定置することで相分離を誘導した後、水溶液層から中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層を分離する段階と、分離されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層に酸を添加する段階と、を含む化学式 1 で表示されるポリアルキレンバ 50

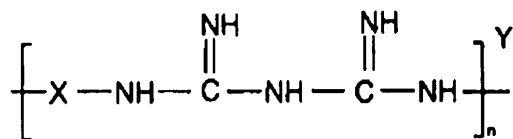
イグアニジン塩の製造方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

《 化学式 1 》

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



【 0 0 1 1 】

前記化学式 1 において、Y は H C l、H B r、H I、硝酸、炭酸、硫酸、リン酸、酢酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、ソルビン酸、フマル酸、マレイン酸及びエピクロロヒドリン酸からなる群から独立的に選択され、n は 1 以上の正数であり、好ましくは、2 乃至 1 0 0 であり、X は隣接する窒素原子の間に存在する C 3 - C 1 7 架橋原子団 (b r i d g i n g g r o u p) を示す。

10

【 0 0 1 2 】

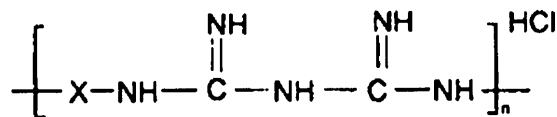
また、本発明は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩とを溶媒の存在下で重合する段階と、得られた重合生成物から溶媒及び副産物を除去する段階と、を含む下記化学式 2 で表示されるポリアルキレンバイグアニジン塩の製造方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

《 化学式 2 》

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



【 0 0 1 5 】

前記化学式 2 において、X 及び n は、前記化学式 1 で定義したとおりである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

30

【 0 0 1 6 】

本発明の完全な評価及びそれに付随する多くの利益が、以下の詳細な説明によって明らかになるであろう。

【 0 0 1 7 】

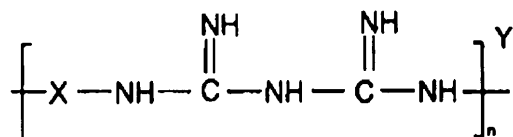
本発明により製造されるポリアルキレンバイグアニジン塩は下記化学式 1 で表示できる。

【 0 0 1 8 】

《 化学式 1 》

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】



40

【 0 0 2 0 】

化学式 1 において、Y は H C l、H B r、H I、硝酸、炭酸、硫酸、リン酸、酢酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、ソルビン酸、フマル酸、マレイン酸及びエピクロロヒドリン酸からなる群から独立的に選択され、n は 1 以上の正数であり、好ましくは、2 乃至 1 0 0 であり、X は隣接する窒素原子の間に存在する C 3 - C 1 7 架橋原子団を示す。

50

【 0 0 2 1 】

本発明によって前記化学式 1 のポリアルキレンバイグアニジン塩を製造するためには、反応物であるアルキレンジアミン二塩酸塩及びジシアンアミド金属塩 $[MN(CN)_2]$ 、M は金属] を順次にまたは同時に反応炉に投入して重合させる。必要に応じて、重合中または重合前に前記反応炉に溶媒を投入することもできる。アルキレンジアミン二塩酸塩の例は、ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、デカメチレンジアミン二塩酸塩、ビス - アミノプロピルエーテル二塩酸塩、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン二塩酸塩、1, 4 - ジ - (- アミノプロポキシ) ベンゼン二塩酸塩、N, N' - ジ - イソブチル - アミノヘキサメチレンジアミン二塩酸塩、トリメチレンジアミン二塩酸塩、ビス - (1 - アミノ - 3 - プロピル) - エーテル二塩酸塩、1, 3 - ビス - メチルアミノネオペンタン二塩酸塩及びこれらの混合物がある。好ましくは、アルキレンジアミン二塩酸塩は、ヘキサメチレンジアミン二塩酸塩である。また、ジシアンアミド金属塩の金属は、ナトリウム、亜鉛、カルシウム、銅及びこれらの混合物を含む。好ましくは、ジシアンアミド金属塩の金属は、ナトリウムである。前記アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩は必ず同一なモル比で使用しなくても良いし、反応物の量を広範囲な範囲で変更できる。しかし、一つの反応物を過度に使用する場合、未反応物が過度に残留して反応効率が低下される恐れがある。

10

【 0 0 2 2 】

前記溶媒を使用する場合、前記溶媒はアルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の重合反応において溶媒及び熱媒として作用する。溶媒は固体状態のアルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の攪拌効率を増加させ、反応混合物の粘度が過度に上昇することを抑制する。好ましい溶媒の例としては、150 以上の沸点を有し、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の重合反応に直接参加しない多価アルコールまたはその誘導体のような有機溶媒がある。溶媒の具体的な例には、エチレングリコール (EG: Ethylene glycol)、ジエチレングリコール (DEG: Diethylene glycol)、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール ($M_w = 1,000$ 以下)、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール ($M_w = 1,000$ 以下)、2 - メチル - 1, 2 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタングリオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサングリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、アルファメチルグルコシド、2 - メチル - 2, 4 - ペンタングリコール、メチルセルロース (methylcellulose)、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビスフェノール A 酸化プロピレン付加物、ジプロモネオペンチルグリコール及びこれらの混合物がある。前記溶媒の好ましい量は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の総 100 重量部に対して 1 乃至 200 重量部であり、より好ましくは、5 乃至 100 重量部である。前記溶媒の量がアルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩の総 100 重量部に対して 1 重量部未満であれば、反応混合物の粘度が十分に低下されないで、攪拌効率が低下されて均一な反応が行われない。また、前記溶媒の量が 200 重量部を超過すれば、反応時間が長くなり、反応廃棄物及び製造原価が増加する。前記溶媒は前記反応混合物の粘度を低下させるので高粘度反応炉だけではなく通常の反応炉でも本発明の方法を使用することができる。本発明に適合な反応炉には、攪拌容器 (Vessel)、ニーダー (kneader)、エクストルーダー (extruder)、混合器またはミル (mill) 反応炉などがある。より好ましくは、反応炉は攪拌容器を含む。反応混合物及び溶媒を反応炉に投入する温度は特に制限しないが、反応物の取扱性、作業環境などを考慮する場合、常温が好ましい。好ましい重合温度は 100 乃至 200 であり、好ましい反応時間は 2 乃至 24 時間である。また、反応炉上部を通じて窒素パージング (purging) を実施して重合混合物内の水気を除去することが好ましい。前記重合反応の温度または時間が前記言及された範囲未満であれば、重合反応が十分に進行されない。反対に前記重合反応の温度または時間が前記言及された範

20

30

40

50

囲を超過すれば、副反応が過度に発生して副産物の量を増加させる。重合反応の進行に従って反応混合物の粘度が上昇し、反応混合物の状態は流動可能な粘性ポリマーからペースト形態の固体に変化する。したがって、反応混合物の粘度変化から反応進行程度を判断することができる。

【0023】

重合反応を完了した後、重合生成物の中和及び副産物除去工程を実行する。中和工程は、重合生成物に水を投入して重合生成物を攪拌して重合反応物を溶解させて、以後に重合生成物に水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどのようなアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を投入して攪拌することにより実行される。水の量は重合反応に使用されたジシアンアミド金属塩の量に対してモル比で約5乃至40倍、好ましくは、10乃至40倍、より好ましくは、15乃至30倍であり、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量は、ジシアンアミド金属塩の量に対してモル比で約0.2乃至2倍、好ましくは、0.5乃至1.5倍である。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、単独あるいは水溶液状態で投入でき、20乃至80、好ましくは、30乃至60で30分乃至3時間、好ましくは、1時間乃至2時間攪拌できる。前記水、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量または攪拌時間が前記言及された範囲未満である場合には、中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層が十分に形成されないか、比重差による相分離が効率的に行われず、反対に、前記アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量が前記言及された範囲を超過した場合には、過剰のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が目的化合物内に存在して特別な利益もなく経済的に不利になる。また、水の量または攪拌時間が前記言及された範囲を超過してもそれ以上の好ましい効果を得ることはできない。

10

20

【0024】

重合生成物を中和して攪拌を停止した後、中和された重合生成物は、常温で0.5時間以上、好ましくは、3時間以上定置して中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層と水溶液層への相分離を誘導する。次に、溶媒と副産物、例えば、重合反応中に生成されたNaClのような金属塩が水溶液層に溶解される。このような相分離は中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層と金属塩が溶解している水溶液層間の溶解度及び比重差により発生する。ドレーン(drain)法のような方法により水溶液層から中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層を相分離することにより、溶媒及び金属塩が除去された純粋な中和されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層が得られる。次に、各種ポリアルキレンバイグアニジン塩は、分離されたポリアルキレンバイグアニジン高分子層に水と各種酸を添加することにより得ることができる。ポリアルキレンバイグアニジン塩を製造するための酸の例としてはHCl、HBr、HI、硝酸、炭酸、硫酸、リン酸、酢酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、ソルビン酸、フマル酸、マレイン酸、エピクロロヒドリン酸及びその混合物がある。前記酸の量は、反応に使用されたジシアンアミド金属塩の量に対してモル比で約0.2乃至2倍、好ましくは、0.5乃至1.5倍である。前記酸の量が0.2倍未満である場合には、最終製品の溶解度及び安定性が低下する。前記酸の量が2倍を超過すれば、最終製品のpHが低くなって最終製品が経済的な観点及び商業的な用途面で好ましくない。

30

40

【0025】

本発明の方法により多様な塩形態に製造されたポリアルキレンバイグアニジン塩は、残留溶媒の0乃至10重量%、望ましくは、0.01乃至5重量%を含み、重量平均分子量は、300乃至20,000、好ましくは、500乃至10,000、より好ましくは、700乃至5,000である。

【0026】

下記化学式2で表示されるポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアンアミド金属塩とを溶媒の存在下で重合する段階と、得られた重合生成物から溶媒及び副産物を除去する段階により製造することができる。

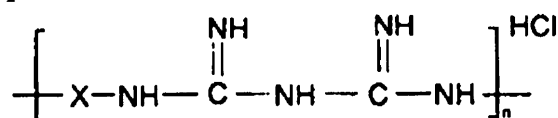
【0027】

50

《化学式 2》

【0028】

【化 4】



【0029】

前記化学式 2 において、X 及び n は、前記化学式 1 で定義したとおりである。

【0030】

前記重合工程の溶媒及び重合条件は、前記化学式 1 のポリアルキレンバイグアニジン塩の重合工程条件と同一に設定できる。前記溶媒及び副産物を除去する工程は、水を重合生成物に投入して重合生成物を攪拌して反応物を溶解させた後、20 乃至 80 で、好ましくは、常温で 0.5 時間以上、好ましくは、3 時間以上定置することにより実行する。水の量は、重合反応に使用されたジシアンアミド金属塩に対してモル比で約 5 乃至 40 倍、好ましくは、10 乃至 40 倍、より好ましくは、15 乃至 30 倍である。前記水の量または前記定置時間が前記言及された範囲未満である場合には、ポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩が十分に溶解されないか、比重差による相分離が効率的に行われず、前記水の量が前記範囲を超過する場合には、その工程は特別な利益もなく経済的に不利になる。このような相分離は、ポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩層と、金属塩と溶媒が溶解されている水溶液層との間の溶解度及び比重差により実行される。重合生成物に水を投入して重合生成物を攪拌して定置すると、ポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩層と水溶液層は相分離される。この時、溶媒及び副産物、例えば、重合反応により生成された NaCl のような金属塩が水溶液層に溶解される。ドレーン法のような方法により水溶液層からポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩層を分離することにより、純粋なポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩が得られる。得られたポリアルキレンバイグアニジン塩酸塩は、残留溶媒の 0 乃至 10 重量%、より好ましくは、0.01 乃至 5 重量%を含み、重量平均分子量は、300 乃至 20,000、好ましくは、500 乃至 10,000、より好ましくは、700 乃至 5,000 である。

【0031】

以下、本発明をより理解するために好ましい実施例について詳しく説明する。しかし、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0032】

〔実施例 1〕 ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0033】

常温でヘキサメチレンジアミン二塩酸塩 92.7 g、ナトリウムジシアンアミド 189.1 g 及びプロピレングリコール (PG) 28.2 g を常温で攪拌容器が具備された反応炉に投入して 100 rpm の比率で攪拌しながら 150 で 6 時間重合反応を実行した。反応中、反応炉上部を通じて窒素パージングを実施した。重合反応終了後、355 g の水を重合生成物にゆっくり投入して重合生成物を 1 時間攪拌して生成物を全部溶解させた。そして、水酸化ナトリウム 50 重量%水溶液 80 g を重合生成物に投入して中和のために重合生成物を 45 で 1 時間攪拌した。攪拌を停止した後、重合生成物を常温で 3 時間定置させた。次に、分離のために上部の中和された純粋ポリヘキサメチレンバイグアニジン高分子層から下部の水溶液層を流し出した。中和された純粋ポリヘキサメチレンバイグアニジン高分子層に水 751 g を投入して高分子層を攪拌した後、塩酸 36 重量%水溶液 50.6 g を攪拌された高分子層に投入してポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を得た。

【0034】

〔実施例 2〕 ポリヘキサメチレンバイグアニジンリン酸塩の製造

【0035】

10

20

30

40

50

中和工程及び相分離工程後、塩酸水溶液の代わりにリン酸 85 重量% 水溶液 57.6 g を投入したこと以外は、実施例 1 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジンリン酸塩を得た。

【0036】

[実施例 3] ポリヘキサメチレンバイグアニジングルコン酸塩の製造

【0037】

中和工程及び相分離工程後、塩酸水溶液の代わりにグルコン酸 50 重量% 水溶液 196.2 g を投入したこと以外は、実施例 1 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジングルコン酸塩を得た。

【0038】

[実施例 4] ポリヘキサメチレンバイグアニジン酢酸塩の製造

【0039】

中和工程及び相分離工程後、塩酸水溶液の代わりに酢酸 30.0 g を投入したこと以外は、実施例 1 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン酢酸塩を得た。

【0040】

[実施例 5] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0041】

プロピレングリコール溶媒を使わないで高粘度反応炉を使用したこと以外は、実施例 1 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を得た。

【0042】

[実施例 6] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0043】

常温でヘキサメチレンジアミン二塩酸塩 92.7 g、ナトリウムジシアンアミド 189.1 g 及び溶媒としてエチレングリコール (EG) 14.1 g を攪拌容器が具備された反応炉に投入して重合生成物を 100 rpm の比率で攪拌しながら 150 で 6 時間重合反応を実行した。反応中に反応炉上部を通じて窒素パージングを実施した。重合反応終了後、355 g の水を重合生成物にゆっくり投入して 1 時間攪拌して生成物を完全に溶解させた。攪拌停止後に重合生成物を常温で 3 時間定置させた。次に、分離のために上部の水溶液層から下部のポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸層を流し出した。

【0044】

[実施例 7] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0045】

溶媒としてエチレングリコール (EG) 21.1 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【0046】

[実施例 8] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0047】

溶媒としてエチレングリコール (EG) 28.2 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【0048】

[実施例 9] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0049】

溶媒としてプロピレングリコール (PG) 28.2 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【0050】

[実施例 10] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

溶媒としてプロピレングリコール (P G) 4 2 . 3 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【 0 0 5 2 】

[実施例 1 1] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【 0 0 5 3 】

溶媒としてプロピレングリコール (P G) 5 6 . 4 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

10

【 0 0 5 4 】

[実施例 1 2] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【 0 0 5 5 】

溶媒としてジエチレングリコール (D E G) 2 8 . 2 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【 0 0 5 6 】

[実施例 1 3] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【 0 0 5 7 】

溶媒としてジエチレングリコール (D E G) 4 2 . 3 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

20

【 0 0 5 8 】

[実施例 1 4] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【 0 0 5 9 】

溶媒としてジプロピレングリコール (D P G) 2 8 . 2 g を使用したこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【 0 0 6 0 】

[比較例] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

30

【 0 0 6 1 】

溶媒を使わないこと以外は、実施例 6 に記述された方法と同一の方法によりポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩を製造した。

【 0 0 6 2 】

前記実施例 6 乃至 1 4 及び比較例により製造されたポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の分子量と多分散性指標 (P D I : P o l y d i s p e r s i t y I n d e x) を測定してその結果を下記の表 1 に示した。分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C : G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) により測定した。表 1 において、' 攪拌比率 ' は重合反応中の一番低い攪拌比率 (r p m) であり、' 攪拌可能可否 ' は、攪拌比率が反応初期の 1 0 0 r p m の攪拌比率から 1 0 r p m 未満に低下されるか否かによって決定された。

40

【 0 0 6 3 】

【表 1】

No.	攪拌比率 (rpm)	攪拌可能可否	分子量 (Mw)	多分散性指標 (PDI=Mw/Mn)
実施例 6	30	攪拌可能	758	1,923
実施例 7	44	攪拌可能	789	1,938
実施例 8	63	攪拌可能	803	2,319
実施例 9	38	攪拌可能	866	2,687
実施例 10	55	攪拌可能	750	2,204
実施例 11	72	攪拌可能	814	2,119
実施例 12	44	攪拌可能	772	1,900
実施例 13	64	攪拌可能	786	1,913
実施例 14	35	攪拌可能	844	2,176
比較例	0	攪拌不能	283	1,479

10

20

【0064】

表 1 に示したように、比較例の方法において、150 で 1.5 時間重合した後に重合生成物の攪拌は不可能であった。反対に、すべての実施例では攪拌が可能であり、すべての実施例により製造されたポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩は良好な分子量分布と多分散性を示した。

【0065】

前記のように本発明は重合生成物の粘度の過度の上昇を防ぎ、そして、そのため高粘度反応炉を必要とせず、従来の溶解工程の主な欠点を取り除いた。更に、本発明は有害な有機溶媒を必要とせず、多種の目的の塩を得ることが可能である。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2004/002048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08G 73/02, C07C 279/16, C07C 279/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C08G 73/02, C07C 279/16, C07C 279/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA-on CD, PAJ, KIPASS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6,031,119 A (YUKONG LTD) 29 February 2000 see the whole documents	1-11
A	WO 99/54291 A1 (P.O.C. OIL INDUSTRY TECHNOLOGY BERATUNGSGES.MBH SCHMIDT, Oskar) 28 October 1999 see the whole documents	1-11
A	US 5,302,620 A (BASF AG) 12 April 1994 see the whole documents	1-11
A	US 4,439,208 A (SANDOZ LTD) 27 March 1984 see the whole documents	1-11
A	JP2000-272236 A (NICCA CHEMICAL CO LTD) 03 October 2000 see the whole documents	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 NOVEMBER 2004 (26.11.2004)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2004 (26.11.2004)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

LEE, Suk Ju

Telephone No. 82-42-481-8149



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2004/002048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US6031119A	29.02.2000	DE19729025A1 FR2750698A1 GB2315075A JP11001556A US6031119A	15.01.1998 09.01.1998 21.01.1998 06.01.1999 29.02.2000
W09954291A1	28.10.1999	DE19949790A1 AU3588299A1 AT406163 B	05.11.2000 08.11.1999 27.03.2000
US5302620A	12.04.1994	None	
JP2000-272236 A	03.10.2000	None	
US4439208A	27.03.1984	AU8507482A BR8203625A CA1187654A1 ES8307953A1 FR2508068A1 GB2100760A IT1189301B NL8202475A US4439208A	06.01.1983 14.06.1983 28.05.1985 01.11.1983 24.12.1982 06.01.1983 04.02.1988 17.01.1983 27.03.1984

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 パク ナムシク

大韓民国, キョンギ道 440 - 200, スウォン市, チャンアン區, ジョウォン洞, ハンイルタウン, 141 - 803

(72)発明者 キム ジンマン

大韓民国, キョンギ道 441 - 704, スウォン市, クォンソン區, クムゴク洞, エルジー ヴィレッジ アパートメント, 306 - 1303

Fターム(参考) 4J043 PA02 PB08 PC166 QB15 QB57 QB64 RA08 SA06 SA42 SB01
TA53 TA57 TB01 UB011 UB212 XA15 ZA60 ZB60