

(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.CI.

C08G 73/02

(2006.01)

F 1

C08G 73/02

テーマコード(参考)

4 J O 4 3

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) 國際出願番号	PCT/KR2004/002048
(87) 國際公開番号	W02005/016994
(87) 國際公開日	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) 優先権主張國	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) 優先権主張國	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 キュンギドウ スーウォンシ チャンガング ジュンジャ 1 ドン 6 OO
(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 ドゥンポ區, 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ニ塩酸塩及びジシ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ニ塩酸塩とジシ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ニ塩酸塩及びジシアンアミド金属塩を重合する段階と、

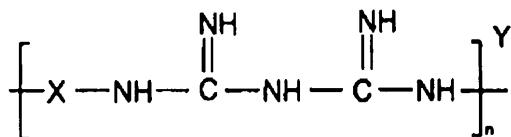
重合生成物に水及びアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を投入して前記重合生成物を中和する段階と、

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ニ塩酸塩は、ヘキサメチレンジアミンニ酸塩酸、デカメチレンジアミンニ塩酸塩、ビス- - アミノプロピルエーテルニ塩酸塩、4,4' - ジアミノジシクロヘキシルメタンニ塩酸塩、1,4 - ジ - (-アミノプロポキシ)ベンゼンニ塩酸塩、N,N' - ジ - イソブチル - アミノヘキサメチレンジアミンニ塩酸塩、トリメチレンジアミンニ塩酸塩、ビス - (1 - アミノ - 3 - プロピル) - エーテルニ塩酸塩、1,3 - ビス - メチルアミノネオペンタンニ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 - プチレングリコール、1,4 - ブチレングリコール、1,5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6 - ヘキサンジオール、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、エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、ジブロモ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 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。

【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。

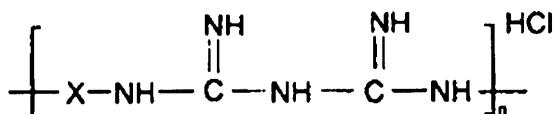
【請求項 11】

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。

《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。

10

20

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。

【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

40

50

ミド(bis - dicyandiamide)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ジアミドは、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(hexamethylene dihydrochloride)とナトリウムジシアンジアミド(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碎する必要があるが、これは大量生産に不適切である。

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ジ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す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。

【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。

【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。

【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ジ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

10

20

30

40

50

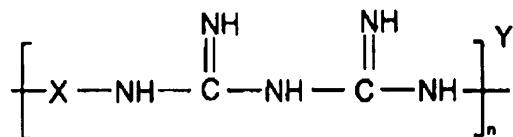
イグアニン塩の製造方法を提供する。

【0009】

《化学式1》

【0010】

【化1】



【0011】

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100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。

【0012】

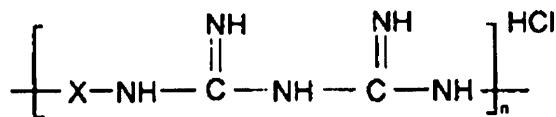
また、本発明は、アルキレンジアミン二塩酸塩とジシアノアミド金属塩とを溶媒の存在下で重合する段階と、得られた重合生成物から溶媒及び副産物を除去する段階と、を含む下記化学式2で表示されるポリアルキレンバイグアニン塩の製造方法を提供する。

【0013】

《化学式2》

【0014】

【化2】



【0015】

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】

【0016】

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。

【0017】

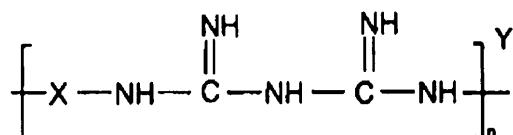
本発明により製造されるポリアルキレンバイグアニン塩は下記化学式1で表示できる。

【0018】

《化学式1》

【0019】

【化3】



【0020】

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100であり、Xは隣接する窒素原子の間に存在するC3-C17架橋原子団を示す。

10

20

30

40

50

【0021】

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 [M N (C N)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酸塩酸、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酸塩酸は、ヘキサメチレンジアミン二酸塩酸である。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酸塩酸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。

【0022】

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 以上的沸点を有し、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 (E G : Ethylene glycol)、ジエチレングリコール (D E G : 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 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1 , 6 - ヘキサンジオール、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 (methyl cellulose)、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充分に低下されないので、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て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、反応物の取扱い性、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バージング (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、重合反応が充分に進行されない。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

10

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充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ない。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。

【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が低くなつ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。

【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ニ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】

10

20

30

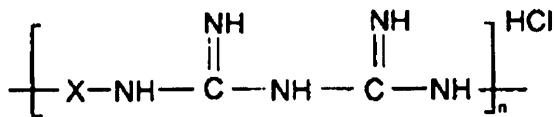
40

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ヌ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充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ない。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92.7g、ナトリウムジシアヌアミド189.1g及びプロピレン glycole (PG) 28.2gを常温で攪拌容器が具備された反応炉に投入して100rpm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バージングを実施した。重合反応終了後、355g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80g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751gを投入して高分子層を攪拌した後、塩酸36重量%水溶液50.6g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 8.5 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 5.0 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】

10

[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の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。 20

【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、ナトリウムジアンニアミド 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 度で 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バ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。 30

【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

50

【0051】

溶媒としてプロピレングリコール(PG) 42.3 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。

【0052】

[実施例11] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0053】

溶媒としてプロピレングリコール(PG) 56.4 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

【0054】

[実施例12] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0055】

溶媒としてジエチレングリコール(DEG) 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。

【0056】

[実施例13] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0057】

溶媒としてジエチレングリコール(DEG) 42.3 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

【0058】

[実施例14] ポリヘキサメチレンバイグアニジン塩酸塩の製造

【0059】

溶媒としてジプロピレングリコール(DPG) 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。

【0060】

[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

【0061】

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。

【0062】

前記実施例6乃至14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(PDI : Polydispersity Index)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(GPC : Gel Permeation Chromatography)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(rpm)であり、'攪拌可能可否'は、攪拌比率が反応初期の100 rpm の攪拌比率から10 rpm 未満に低下されるか否かによって決定された。 40

【0063】

【表1】

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

10

20

30

【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搅拌は不可能であった。反対に、すべての実施例では搅拌が可能であり、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。

【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 1975		
Electronic 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 AI (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
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	AUB507482A 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,M,D,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