



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0100514  
(43) 공개일자 2017년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 8/30 (2006.01) B01J 41/13 (2017.01)  
B01J 45/00 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)  
C08F 212/36 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)  
C08F 8/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 8/30 (2013.01)  
B01J 41/13 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016752
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월21일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년06월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/080833
- (87) 국제공개번호 WO 2016/102491  
국제공개일자 2016년06월30일
- (30) 우선권주장  
14199644.7 2014년12월22일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
란세스 도이치란트 게엠베하  
독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
- (72) 발명자  
클리퍼, 라인홀트  
독일 50933 노스트라인베스트팔렌주 쾰른 가일렌  
키르셔 슈트라쎬 29  
반호른, 피에르  
독일 40789 노스트라인베스트팔렌주 몬하임 잘츠  
부르커슈트라쎬 7  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **아미노메틸화된 비드 중합체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 축합 포름알데히드 및 카르복실산 무수물을 사용하여 아미노메틸화된 비드 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 45/00* (2013.01)  
*C08F 212/14* (2013.01)  
*C08F 212/36* (2013.01)  
*C08F 4/005* (2013.01)  
*C08F 8/12* (2013.01)

**코오프, 베른트**

독일 50668 쾰른 에베르트플라츠 10

(72) 발명자

**레즈칼라, 아레스키**

독일 51427 베르기슈 글라트바흐 프리젠슈트라쎄 4

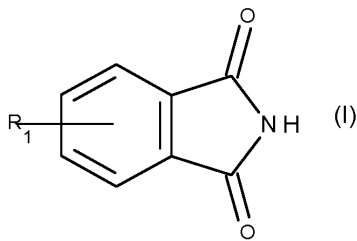
---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 적어도 하나의 모노비닐방향족 화합물, 적어도 하나의 폴리비닐방향족 화합물 및 적어도 하나의 개시제를 포함하는 혼합물로 구성된 단량체 액적을 비드 중합체로 전환시키는 단계 및
- b) 단계 a)의 비드 중합체를, 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물의 존재하에 또는 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물과 적어도 하나의 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산의 혼합물의 존재하에, 및 적어도 하나의 프리델-크래프트 촉매의 존재하에, 화학식(I)의 화합물 또는 이의 염



(여기서, R<sub>1</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알킬 또는 H이다) 및 화학식(II)의 화합물



(여기서, n=2 내지 10이다) 과 반응시켜

프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 생성하고, 사용된 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 및 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물, 프리델-크래프트 촉매 및 임의의 카르복실산의 양은 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여 반응 혼합물 중에서 함께 80 중량%를 초과하는 것인 단계, 및

- c) 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 가수분해하여 아미노메틸화된 비드 중합체를 생성하는 단계를 특징으로 하는 아미노메틸화된 비드 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 공정 단계 a)에서, 사용된 모노비닐방향족 화합물은 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, t-부틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 클로로메틸스티렌 또는 비닐나프탈렌 또는 이들 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 단계 a)에서, 사용된 폴리비닐방향족 화합물은 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔 또는 트리비닐벤젠 또는 이들 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 모노비닐방향족 화합물은 스티렌이고, 사용된 폴리비닐방향족 화합물은 디비닐벤젠인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(I)의 화합물에서 R<sub>1</sub>=H 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(II)의 화합물에서 n=8 내지 30인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 사용된 프리델-크래프트 촉매가 염화철(III)과 황산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 사용된 카르복실산 무수물 및 카르복실산은 아세트산 무수물 및 아세트산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 아세트산 무수물 대 아세트산의 비율은 3:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 프리델-크래프트 촉매가 단계 b)에서 화학식(I)의 화합물 몰 당 1 내지 5 몰의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(I)의 화합물이 공정 단계 b)에서 비드 중합체 그램 당 0.001 내지 0.05 몰의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실산 무수물이 공정 단계 b)에서 화학식(I)의 화합물 몰 당 1.5 내지 4 몰의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(I)의 화합물이 공정 단계 b)에서 화학식(II)의 화합물 그램 당 0.01 내지 0.05 몰의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 포로젠이 단계 a)에서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 단계 b)에서, 사용된 화학식(I)의 화합물, 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물, 프리델-크래프트 촉매 및 임의의 카르복실산의 양은 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여 반응 혼합물 중에서 함께 95 중량% 초과로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 축합 포름알데히드 및 카르복실산 무수물을 사용하여 아미노메틸화된 비드 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0002] 아미노메틸화된 비드 중합체를 제조하는 방법은 US-A 4232125 및 PCT/ EP2014/067109로부터 공지되어 있으며, 프탈이미드 및 파라포름알데히드 및 비드 중합체는 마찬가지로 프리델-크래프트 촉매로서 황산과 함께, 팽윤제로서 1,2-디클로로에탄의 존재하에, 메틸프탈이미드의 카르보늄 이온이 중간체로서 형성되는 원-팟(one-pot) 반응으로 프탈이미도메틸화된 비드 중합체로 전환된다. 이어서, 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 알칼리 조건

하에서 가수분해시켜 아미노메틸화된 비드 중합체를 수득한다.

[0003] US 3989650은 N-히드록시알킬이미드 또는 N-히드록시알킬아미드를 지방족 카르복실산 및 카르복실산 무수물과 반응시켜 이들의 에스테르를 생성한 후 팽윤제 및 프리텔-크래프트 촉매의 존재하에 비드 중합체를 아미도메틸화하는, 아미노메틸화된 비드 중합체의 제조 방법을 개시하고 있다. N-히드록시알킬이미드는 전형적으로 프탈이미드를, 예를 들어 포름알데히드와 반응시킨 다음 이를 단리시킴으로써 제조된다. 그 다음, 아미도메틸화된 비드 중합체를 알칼리성 조건하에서 가수분해하여 아미도메틸화된 비드 중합체를 생성한다.

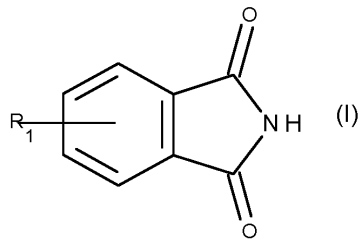
[0004] 진술한 방법의 단점은 방법이 산업적 및 경제적 측면에서 충분히 효율적으로 수행될 수 없다는 점이다.

[0005] 따라서, 종래 기술의 단점을 극복할 수 있는 아미노메틸화된 비드 중합체의 제조 방법이 필요하다.

[0006] 놀랍게도, 아미노메틸화된 비드 중합체는 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물의 존재하에 또는 이 카르복실산 무수물과 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산의 혼합물의 존재하에 고수율로 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 동시에, 염소화된 유기 용매의 사용을 실질적으로 없애는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명은

[0007] a) 적어도 하나의 모노비닐방향족 화합물, 적어도 하나의 폴리비닐방향족 화합물 및 적어도 하나의 개시제를 포함하는 혼합물로 구성된 단량체 액적을 비드 중합체로 전환시키는 단계 및

[0008] b) 단계 a)의 비드 중합체를, 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물의 존재하에 또는 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물과 적어도 하나의 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산의 혼합물의 존재하에, 및 적어도 하나의 프리텔-크래프트 촉매의 존재하에 화학식(I)의 화합물 또는 이의 염,



[0009] (여기서, R<sub>1</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-알킬 또는 H이다) 및 화학식(II)의 화합물



[0011] (여기서, n=2 내지 10이다) 과 반응시켜,

[0013] 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 생성하고, 사용된 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 및 지방족 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물, 프리텔-크래프트 촉매 및 임의의 카르복실산의 양은 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여 반응 혼합물 중에서 함께 80 중량%를 초과하는 것인 단계, 및

[0014] c) 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 가수분해하여 아미노메틸화된 비드 중합체를 생성하는 단계

[0015] 를 특징으로 하는 아미노메틸화된 비드 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0016] R<sub>1</sub>은 바람직하게는 H이다. R<sub>1</sub>=H인 경우, 화학식(I)의 화합물은 프탈이미드이다. 화학식(I)의 화합물은 바람직하게는 프탈이미드 및 그의 염 또는 산 첨가 화합물이다. 산 첨가 화합물은 예를 들어, 염산 또는 황산의 부가물을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 바람직하게는, 화학식(I)의 화합물의 염은 프탈이미드 및 황산으로부터 형성된 4차 프탈이미드 부가물이다.

[0017] 바람직하게는, n=2 내지 30이다. 보다 바람직하게는, n=8 내지 30이다.

[0018] 화학식(II)의 화합물은 예를 들면 트리옥산을 포함하는 포름알데히드의 선형 또는 다른 시클릭 축합물일 수 있다. 화학식(II)의 화합물로서 파라포름알데히드 또는 트리옥산 또는 이 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 화학식(II)의 화합물은 파라포름알데히드이다.

[0019] 공정 단계 b)에서 사용되는 카르복실산 무수물은 예를 들어, 바람직하게는 10 °C 내지 60 °C의 온도에서 액체인

지방족 포화 또는 불포화 모노-, 디- 또는 트리카르복실산 무수물, 예를 들어, 숙신산 무수물, 옥살산 무수물, 아디프산 무수물, 말레산 무수물, 아세트산 무수물, 부티르산 무수물, 프로피온산 무수물, 핵산 무수물 또는 펜탄 무수물 및 이의 이성질체, 예를 들어 발레르산 무수물, 이소발레르산 무수물, 2-메틸부티르산 무수물 또는 피발산 무수물이다. 공정 단계 b)에서 사용되는 카르복실산 무수물은 보다 바람직하게는 10 °C 내지 60 °C의 온도에서 액체인 지방족 및 포화 모노카르복실산 무수물이다. 아세트산 무수물 또는 헥산산 무수물 및 발레르산 무수물, 이소발레르산 무수물, 2-메틸부티르산 무수물 또는 피발산 무수물 이의 이성질체를 사용하는 것이 특히 매우 바람직하다. 보다 더 바람직하게는 아세트산 무수물이 사용된다.

[0020] 공정 단계 b)에서 사용되는 카르복실산은, 예를 들어, 바람직하게는, 10 °C 내지 60 °C의 온도에서 액체인 액체 포화 또는 불포화 모노-, 디- 또는 트리카르복실산, 예를 들어 숙신산, 옥살산, 아디프산, 포름산, 디글리콜산, 말레산, 아세트산, 부티르산, 프로판산, 핵산 또는 헵탄산이다. 바람직하게는, 카르복실산 무수물 및 상용하는 카르복실산, 즉 예를 들어, 발레르산과 발레르산 무수물 또는 아세트산과 아세트산 무수물이 혼합물로 사용된다. 보다 바람직하게는, 공정 단계 b)에서 사용되는 카르복실산은 10 °C 내지 60 °C의 온도에서 액체인 지방족 및 포화 모노카르복실산이다. 가장 바람직하게는 아세트산 무수물을 아세트산과의 혼합물로서 사용한다. 카르복실산 무수물과 카르복실산의 혼합물이 사용되는 경우, 카르복실산 무수물 대 카르복실산의 비는 일반적으로 100:1 내지 1:100이다. 바람직하게는, 카르복실산 무수물과 카르복실산 사이의 비는 100:1 내지 1:1이다. 보다 바람직하게는, 카르복실산 무수물과 카르복실산 사이의 비는 10:1 내지 1:10이다. 보다 더 바람직하게는, 카르복실산 무수물과 카르복실산 사이의 비는 10:1 내지 3:1이다.

[0021] 공정 단계 b)에서 사용되는 프리델-크래프트 촉매는 바람직하게는 강한 무기 또는 유기 양성자산 또는 루이스산, 예를 들어 염화 아연, 염화 알루미늄, 사염화 주석, 염화철(III) 또는 이의 다른 철(III) 염 또는 이 화합물의 혼합물일 수 있다. 사용된 프리델-크래프트 촉매는, 예를 들어 바람직하게는, 지방족 또는 방향족 메탄-, 벤젠- 및 톨루엔설폰산, 염산, 황산, 발연황산(oleum), 질산 또는 인산 또는 이들 산의 혼합물이다. 사용되는 유기 양성자산은 예를 들어 지방족 또는 방향족 메탄-, 벤젠- 및 톨루엔설폰산 또는 플루오로설폰산일 수 있다. 사용된 프리델-크래프트 촉매는 바람직하게는 황산, 발연황산, 및 철(III) 염 또는 이 화합물의 혼합물이다. 사용된 프리델-크래프트 촉매는 보다 바람직하게는 황산 및 염화철(III) 및 이 화합물의 혼합물이다.

[0022] 바람직하게는, 철(III) 염은 황산에 대해 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 1:15 내지 1:4의 몰 비로 사용된다. 가장 바람직하게는, 염화철(III)은 황산에 대해 1:9 내지 1:5의 몰 비로 사용된다.

[0023] 본 발명의 범위는 일반적인 면에서, 또는 바람직한 영역 내로 언급한, 상기 및 하기에서 상세한 모든 라디칼 정의, 파라미터 및 설명을 서로 함께, 즉 각각의 영역과 바람직한 영역 사이의 임의의 조합을 비롯하여 포함한다.

[0024] 적어도 하나의 모노비닐방향족 화합물 및 적어도 하나의 폴리비닐방향족 화합물이 공정 단계 a)에서 사용된다. 그러나, 2 개 이상의 모노비닐방향족 화합물의 혼합물 및 2 개 이상의 폴리비닐방향족 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0025] 본 발명의 내용에서, 공정 단계 a)에서 사용되는 모노비닐방향족 화합물은 바람직하게는 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, α-메틸스티렌, 클로로스티렌 또는 클로로메틸스티렌이다.

[0026] 스티렌을 사용하거나, 스티렌과 전술한 단량체와의, 바람직하게는 에틸스티렌과의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 공정 단계 a)에 대한 본 발명 내용의 바람직한 폴리비닐방향족 화합물은 디 비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 트리비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 트리비닐나프탈렌, 특히 바람직하게는 디비닐벤젠이다.

[0028] 폴리비닐방향족 화합물은 바람직하게는 단량체 또는 이들과 다른 단량체와의 혼합물을 기준으로 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 12 중량%, 특히 바람직하게는 4 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 폴리비닐방향족 화합물 (가교 결합제)의 본질은 비드 중합체의 추후 사용에 관하여 선택된다. 디비닐벤젠을 사용하는 경우, 디비닐벤젠의 이성질체뿐만 아니라 에틸비닐벤젠을 또한 포함하는 상업 품질의 디비닐벤젠으로도 충분하다.

[0029] 본 발명의 목적을 위한 용어 "비드 중합체"는 비드 형태의 가교 중합체이다.

[0030] "미세다공성" 또는 "겔 형태" 및 "거대다공성"이라는 용어는 전문 문헌에 이미 자세히 기술되어있다.

[0031] 거대다공성 비드 중합체는 바람직하게는 비드 중합체에서 거대다공성 구조물을 제조하기 위해 중합 과정에서 단량체 혼합물에 불활성 물질, 바람직하게는 적어도 하나의 포로젠을 첨가하여 형성된다. 특히 바람직한 포로젠은 핵산, 옥탄, 이소옥탄, 이소도데칸, 메틸 에틸 케톤, 부탄올 또는 옥탄올 및 이의 이성질체이다. 특히 적합

한 물질은 단량체에 용해되지만 비드 중합체를 거의 용해 또는 팽윤시키지 않는 유기 물질(중합체에 대한 침전제), 예를 들어 지방족 탄화수소이다 (문헌[Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957]).

- [0032] US 4382124는 스티렌/디비닐벤젠을 기본으로 하는 단분산, 거대다공성 비드 중합체의 제조를 위해 본 발명의 내용에서 마찬가지로 바람직하게 사용되는, 탄소 원자 수 4 내지 10의 알콜을 포로젠으로서 사용한다. 또한, 거대다공성 비드 중합체의 제조 방법에 대한 개요가 제시되어있다.
- [0033] 바람직하게는, 공정 단계 a)에서 적어도 하나의 포로젠이 첨가된다. 바람직하게는, 아미노메틸화된 비드 중합체는 거대다공성 구조를 갖는다.
- [0034] 공정 단계 a)에서 제조된 비드 중합체는 이종분산(heterodisperse) 또는 단분산 형태로 제조될 수 있다.
- [0035] 이종분산 비드 중합체의 제조는 당업자에게 공지된 일반적인 공정, 예를 들어 현탁 중합의 도움으로 달성될 수 있다.
- [0036] 공정 단계 a)에서 단분산 비드 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 출원에서, 단분산 물질은 입자의 적어도 90 부피% 또는 질량%가 가장 통상적인 직경의  $\pm 10\%$  범위 내의 직경을 갖는 물질이다.
- [0038] 예를 들어, 가장 통상적인 직경이 0.5 mm 물질의 경우, 적어도 90 부피% 또는 질량%가 0.45 mm 내지 0.55 mm 사이의 크기 범위 내에 있고; 가장 통상적인 직경이 0.7 mm 인 물질의 경우, 90 부피% 또는 질량%가 0.77 mm와 0.63 mm 사이의 크기 범위 내에 있다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 공정 단계 a)에서, 마이크로캡슐화된 단량체 액적이 단분산 비드 중합체의 제조에 사용된다.
- [0040] 단량체 액적의 마이크로캡슐화에 유용한 물질은 코아세르베이트 복합체로서 사용되는 것으로 알려진 것, 특히 폴리에스테르, 천연 및 합성 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 폴리우레아이다.
- [0041] 젤라틴은 바람직하게 사용된 천연 폴리아미드이다. 젤라틴은 특히 코아세르베이트 및 코아세르베이트 복합체의 형태로 사용된다. 본 발명의 목적에 대해, 젤라틴-함유 코아세르베이트 복합체는 특히 젤라틴과 합성 고분자전해질의 조합이다. 적합한 합성 고분자전해질은 예를 들어 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드의 혼입 단위를 갖는 공중합체이다. 아크릴산 및 아크릴아미드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 젤라틴 함유 캡슐은 통상적인 경화제, 예를 들어, 포름알데히드 또는 글루타르알데히드로 경화될 수 있다. 젤라틴, 젤라틴-함유 코아세르베이트 및 젤라틴-함유 코아세르베이트 복합체로 단량체 액적을 캡슐화하는 것은 EP-A 0 046 535에 상세히 기술되어있다. 합성 중합체로 캡슐화하는 방법은 공지되어있다. 단량체 액적 중에 용해된 반응성 성분(특히 이소시아네이트 또는 산 클로라이드)이 수상에 용해된 제2 반응성 성분(특히 아민)과 반응하는 계면 축합이 바람직하다.
- [0042] 이종분산 또는 임의로 마이크로캡슐화된 단분산 단량체 액적은 중합을 개시시키는 적어도 하나의 개시제 또는 개시제 혼합물을 함유한다. 본 발명에 따른 방법에 바람직한 개시제는 퍼옥시 화합물, 특히 바람직하게는, 디벤조일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 비스(p-클로로벤조일) 퍼옥시드, 디시클로헥실 퍼옥시디카르보네이트, tert-부틸 퍼옥토에이트, tert-부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산 또는 tert-아밀퍼옥시-2-에틸헥산이고 또한 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸이소부티로니트릴)과 같은 아조 화합물이다.
- [0043] 개시제는 바람직하게는 단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.05 % 내지 2.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 % 내지 1.5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0044] 임의로 단분산 마이크로캡슐화된 단량체 액적은 가교 또는 비가교 중합체 30 중량%까지(단량체를 기준으로)를 함유할 수도 있다. 바람직한 중합체는 전술한 단량체, 보다 바람직하게는 스티렌으로부터 유도된다.
- [0045] 공정 단계 a)의 단분산 비드 중합체의 제조에서, 수상은, 더 바람직한 실시양태에서 용해된 중합 억제제를 포함할 수 있다. 이 경우에 유용한 억제제는 무기 또는 유기 물질 둘 중 하나일 수 있다. 바람직한 무기 억제제는 질소 화합물, 특히 바람직하게는 히드록실아민, 히드라진, 아질산 나트륨 및 아질산 칼륨, 아인산 수소 나트륨과 같은 아인산의 염, 나트륨 디티오나이트, 나트륨 티오설파이트, 나트륨 설파이트, 나트륨 바이설파이트, 나트륨 티오시아네이트 및 암모늄 티오시아네이트와 같은 황 화합물이 있다. 유기 억제제의 예시로는 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 레조르시놀, 피로카테콜, tert-부틸피로카테콜, 피로갈롤 및 페놀과

알데히드의 축합 생성물과 같은 폐놀계 화합물이 있다. 더 바람직한 유기 억제제는 질소 화합물이다. 히드록실아민 유도체, 예를 들어, N,N-디에틸히드록실아민, N-이소프로필히드록실아민 및 술폰화된 또는 카르복실화된 N-알킬히드록실아민 또는 N,N-디알킬히드록실아민 유도체, 히드라진 유도체, 예를 들어, N,N-히드라지노디아세트산, 니트로소화합물, 예를 들어, N-니트로소페닐히드록실아민, N-니트로소페닐히드록실아민 암모늄염 또는 N-니트로소페닐히드록실아민 알루미늄 염이 특히 바람직하다. 억제제의 농도는 일반적으로 5-1000 ppm (수상 기준), 바람직하게는 10-500 ppm, 보다 바람직하게는 10-250 ppm이다.

[0046] 이미 상기 언급한 바와 같이, 단분산 비드 중합체를 생성하기 위해 임의로 마이크로캡슐화된, 단분산 단량체 액적의 중합은 임의로 또는 바람직하게는 수상 중의 하나 이상의 보호 콜로이드의 존재하에 수행된다. 적합한 보호 콜로이드는 천연 또는 합성 수용성 중합체, 바람직하게는 젤라틴, 전분, 폴리비닐 알콜, 폴리 비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 (메트)아크릴산과 (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체이다. 셀룰로스 유도체, 특히 셀룰로스 에스테르 및 셀룰로스 에테르, 예컨대 카르복시메틸 셀룰로스, 메틸 히드록시에틸 셀룰로스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로스 및 히드록시에틸 셀룰로스가 더 바람직하다. 젤라틴이 특히 바람직하다. 사용된 보호 콜로이드의 양은 수상을 기준으로 일반적으로 0.05 % 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 % 내지 0.5 중량%이다.

[0047] 대안적인 바람직한 실시양태에서, 단분산 비드 중합체를 생성하기 위한 중합은 완충 시스템의 존재하에 수행될 수 있다. 중합 시작시 수상의 pH를 14 내지 6, 바람직하게는 12 내지 8의 값으로 설정하는 완충 시스템이 바람직하다. 이러한 조건하에서, 카르복실산 기를 갖는 보호 콜로이드는 전체 또는 부분적으로 염으로 존재한다. 이는 보호 콜로이드의 작용에 유리한 효과를 일으킨다. 특히 매우 적합한 완충 시스템은 포스페이트 또는 보레이트 염을 함유한다. 본 발명의 내용에서 "포스페이트" 및 "보레이트"라는 용어는 또한 대응하는 산 및 염의 오르토 형태의 축합 생성물을 포함한다. 수상에서의 포스페이트 또는 보레이트의 농도는 일반적으로 0.5 내지 500 mmol/l, 특히 2.5 내지 100 mmol/l이다.

[0048] 단분산 비드 중합체를 얻기 위한 중합에서의 교반기 속도는 덜 중요하며, 종래의 비드 중합과는 대조적으로, 입자 크기에 영향을 미치지 않는다. 현탁된 단량체 액적을 현탁액으로 유지하고 중합열의 제거를 촉진 시키기에 충분한 저 교반기 속도가 사용된다. 이 작업을 위해 다양한 교반기 유형을 사용하는 것이 가능하다. 특히 적합한 교반기는 축 작용을 가지는 게이트 교반기이다.

[0049] 수상에 대한 캡슐화된 단량체 액적의 부피 비는 1:0.75 내지 1:20, 바람직하게는 1:1 내지 1:6이다.

[0050] 단분산 비드 중합체를 생성하기 위한 중합 온도는 사용된 개시제의 분해 온도에 의해 안내된다. 일반적으로 50 내지 180 °C, 바람직하게는 55 내지 130 °C이다. 중합은 0.5 내지 약 20 시간이 걸린다. 중합이 저온, 예를 들어 60 °C에서 개시되고 중합 전환이 증가함에 따라 반응 온도가 상승하는 온도 프로그램을 사용하는 것이 유용하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 방식으로, 예를 들어, 반응의 신뢰성있는 실행 및 높은 중합 전환에 대한 요구사항이 매우 효율적으로 충족될 수 있다. 중합 후, 단분산 비드 중합체는 통상적인 방법, 예를 들어, 여과 또는 디캔팅에 의해 분리되고, 임의로 세척된다.

[0051] 분무 원리 또는 시드-공급 원리의 도움으로 단분산 비드 중합체를 제조하는 것은 선행 기술로부터 공지되어 있으며, 예를 들어, US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US 4 419 245 또는 WO 93/12167에 기술되어 있다.

[0052] 분무 원리 또는 시드-공급 원리의 도움으로 단분산 비드 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.

[0053] 공정 단계 a)에서 거대다공성, 단분산 비드 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.

[0054] 공정 단계 b)는 상이한 방식으로 수행될 수 있다. 비드 중합체는, 예를 들어, 우선 초기에 채워질 수 있고 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물의 혼합물, 임의로는 카르복실산과 혼합된 카르복실산 무수물, 및 프리델-크래프트 촉매가 그곳에 첨가될 수 있다. 그러나, 우선 초기에 임의로 카르복실산과 혼합한 카르복실산 무수물을 채우고, 비드 중합체를 첨가한 다음 화학식(I)의 화합물을 첨가하고, 그 다음 프리델-크래프트 촉매를 첨가하는 것도 동일하게 가능하다. 추가의 다른 순서도 또한 고려될 수 있다. 바람직하게는, 카르복실산 무수물을, 임의로 상응하는 카르복실산과의 혼합물로 우선 초기에 채운 다음, 비드 중합체를 첨가한다. 그 후, 바람직하게는 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물을 계량주입한다. 그 후, 바람직하게는 혼합물을 가열한 후, 프리델-크래프트 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 그 후 혼합물의 온도를 추가로 상승시킨다. 반응 혼합물은 당업자에게 공지된 방법에 의해 후 처리된다. 바람직하게는, 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 여과한다. 절차는 원-팟 방법으로 바람직하게 수행된다. 중간체로서 형성된 반응 생성물의 별도의 제조는 본 발명에 따른 방법에서 필요하지 않다.

- [0055] 공정 단계 b)에서 사용되는 프리델-크래프트 촉매의 양은 화학식(I)의 화합물 몰 당 일반적으로 0.5 내지 20 몰이지만, 더 작거나 더 클 수도 있다. 화학식(I)의 화합물 몰 당 0.5 몰 내지 5 몰의 프리델-크래프트 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 화학식(I)의 화합물 몰 당 1 내지 5 몰의 프리델-크래프트 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0056] 공정 단계 b)에서 사용되는 카르복실산 무수물의 양은 화학식(I)의 화합물 몰 당 일반적으로 1 내지 10 몰이지만, 더 작거나 더 클 수도 있다. 화학식(I)의 화합물 몰 당 1 내지 7 몰의 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 화학식(I)의 화합물 몰 당 1.0 내지 4 몰의 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 화학식(I)의 화합물 1 몰당 1.5 내지 4 몰의 카르복실산 무수물을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 공정 단계 b)에서 사용된 카르복실산 무수물의 양은 비드 중합체 그램 당 일반적으로  $10^{-5}$  몰 내지 0.06 몰이지만, 더 작거나 더 클 수도 있다. 비드 중합체 그램 당 카르복실산 무수물 0.001 내지 0.05 몰을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 화학식(I)의 화합물은 공정 단계 b)에서 일반적으로 화학식(II)의 화합물 그램 당 0.01 내지 1.0 몰의 양으로 사용된다. 그 양은 더 작거나 더 클 수도 있다. 바람직하게는, 화학식(I)의 화합물은 공정 단계 b)에서 화학식(II)의 화합물 그램 당 0.01 내지 0.05 몰의 양으로 사용된다.
- [0058] 바람직하게는, 공정 단계 b)에서 팽윤제의 함량은 사용된 반응물의 총량을 기준으로 10 중량% 미만이고; 더 바람직하게는, 팽윤제의 함량은 반응물의 총량을 기준으로 5 중량% 미만이다. 공정 단계 b)는 팽윤제를 첨가하지 않고 수행하는 것이 가장 바람직하다. 표준 팽윤제는 유기 용매, 예를 들어 디클로로메탄, 디클로로에탄, 특히 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 디클로로프로판, 펜타클로로프로판, 디메틸포름아미드, 설포란, 니트로프로판 또는 니트로벤젠이다.
- [0059] 바람직하게는, 공정 단계 b)가 수행되는 온도는 50 °C 내지 125 °C이다.
- [0060] 바람직하게는, 공정 단계 b)에서 사용된 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 지방족, 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물, 카르복실산 및 프리델-크래프트 촉매는 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여 반응 혼합물 중 90 중량% 초과로 함게 존재한다.
- [0061] 바람직하게는, 공정 단계 b)에서 사용된 화학식(I)의 화합물 및 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 지방족, 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물, 카르복실산 및 프리델-크래프트 촉매는 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여, 반응 혼합물 중 95 중량% 초과로 함게 존재한다.
- [0062] 공정 단계 b)에서, 바람직하게는 카르복실산 무수물이 사용된다. 따라서 공정 단계 b)에서, 화학식(I)의 화합물, 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 지방족, 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물 및 프리델-크래프트 촉매로 이루어진 혼합물을 사용하는 것과 카르복실산의 추가적인 첨가 없이 이들을 사용하는 것이 가능하다. 이 경우, 사용된 화학식(I)의 화합물, 화학식(II)의 화합물, 비드 중합체, 지방족, 포화 또는 불포화 카르복실산 무수물 및 프리델-크래프트 촉매의 총량은 반응 혼합물의 총량을 기준으로 하여 반응 혼합물 중, 바람직하게는 80 중량% 초과, 더 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 95 중량% 초과로 함게 존재하는 것도 마찬가지로 사실이다.
- [0063] 공정 단계 c)에서, 일반적으로 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 아미노메틸화된 비드 중합체로의 전환은 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨과 같은 알칼리 금속 수산화물의 수성 또는 알콜성 용액에서 수행된다. 또한, 공정 단계 c)는 일반적으로 100 °C 내지 250 °C의 온도에서 수행되지만, 다르게는 더 높거나 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 공정 단계 c)는 120 °C 내지 190 °C의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 공정 단계 c)에서 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 아미노메틸화된 비드 중합체로의 전환은 알칼리 금속 또는 알칼리 토 금속 수산화물 또는 이 화합물의 혼합물, 보다 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물, 특히 예를 들어 수산화 나트륨으로 수행된다. 바람직하게는, 공정 단계 c)에서의 전환은 알칼리 금속 수산화물의 수성 또는 알콜성 용액의 존재하에서 진행된다. 수산화 나트륨 수용액의 농도는 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 범위이다. 결과로 생긴 아미노메틸화된 비드 중합체는 바람직하게는 탈염수로 세척하여 알칼리를 제거하지만, 대안으로 다른 수용액 또는 비-탈염수로 처리할 수도 있다.
- [0064] 아미노메틸화된 비드 중합체는 음이온 교환기로 사용되거나 추가로 킬레이트 수지로 전환될 수 있다.
- [0065] 공정 단계 c)에서 수득된 아미노메틸화된 비드 중합체의 킬레이트 수지로의 전환은 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 수행된다.

- [0066] 예를 들어, 이미노디아세트산 기를 함유하는 킬레이트 수지는 수성 현탁액 중에서 공정 단계 c)로부터의 아미노메틸기-함유 비드 중합체를 클로로아세트산 또는 이의 유도체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 마찬가지로 포스폰산 기를 갖는 킬레이트 수지를 생성하기 위해 P-H-산성 화합물(변형된 만니히 (Mannich) 반응을 통해)과 함께 포르말린과 황산 현탁액에서 공정 단계 c)에서 수득된 아미노메틸화된 비드 중합체를 반응시키는 것이 가능하다.
- [0067] 본 발명에 따른 공정의 도움으로, 도입된 아미노메틸기의 양을 기준으로 고수율로 아미노메틸화된 비드 중합체를 제조하는 것이 가능하다.
- [0068] 본 발명에 따라 제조된 아미노메틸화된 비드 중합체는 약 염기성 음이온 교환기로 사용 가능하거나 킬레이트 수지로 전환될 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명에 따른 공정에서 독성 염소화 유기 용매의 사용을 배제하는 것이 가능하다.
- [0070] **아미노메틸화된 비드 중합체에서 염기성 아미노메틸기의 양의 결정**
- [0071] 아미노메틸화된 비드 중합체 100 ml를 스탬프 체적 측정기(Stampf volumeter) 하에서 교반하고, 이어서 탈염수로 세척하여 유리 컬럼에 넣었다. 2 중량%의 수산화 나트륨 수용액 1000 ml를 1 시간 40 분 동안 컬럼에 통과시켰다.
- [0072] 탈염수는 페놀프탈레인이 첨가된 용출액 100 ml가 0.05 ml 이하의 소비를 가질 때까지 통과시켰다.
- [0073] 비커에서 50 ml의 수지를 50 ml의 탈염수 및 100 ml의 1 N 염산과 혼합하였다.
- [0074] 현탁액을 30 분 동안 교반한 후 유리 컬럼으로 여과하였다. 액체가 배출되었다. 추가 100 ml의 1 N 염산을 수지에 20 분 동안 통과시켰다. 200 ml의 메탄올을 통과시켰다. 모든 용출액을 모아서 합하였고 메틸오렌지를 사용하여 1 N 수산화 나트륨 용액으로 적정하였다.
- [0075] 아미노메틸화된 비드 중합체 1 리터 중의 아미노메틸기의 수는 하기 식에 의해 계산된다:
- [0076]  $(200V) \times 20 = \text{아미노메틸화된 비드 중합체 리터 당 아미노메틸기의 몰}$ .
- [0077] **실시예**
- [0078] **실시예 1**
- [0079] 1.1 스티렌, 디비닐벤젠 및 에틸스티렌을 기초로 하는 이중분산 거대다공성 비드 중합체의 제조
- [0080] 10 l의 유리 반응기를 3000 g의 탈염수로 채우고, 320 g의 탈이온수 중의 10 g의 젤라틴, 16 g의 인산수소이 나트륨 십이수화물 및 0.73 g의 레조르시놀의 용액을 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물을 25 °C로 평형화하였다. 이어서 교반하면서, 디비닐벤젠 3.1 중량% 및 에틸스티렌 0.6 중량%(디비닐벤젠이 80 %인 디비닐벤젠 및 에틸스티렌의 시판 이성질체 혼합물의 형태로 사용됨), 디벤조일퍼옥시드 0.4 중량%, 스티렌 58.6 중량% 및 이소도데칸 37.5 중량%(펜타메틸헥탄 비율이 높은 기술 이성질체 혼합물)로 이루어지고 좁은 입자 크기 분포를 갖는 3200 g의 마이크로캡슐화된 단량체 액적의 혼합물이 사용되고, 젤라틴 및 아크릴아미드와 아크릴산의 공중합체로 구성되는 포르말데히드-경화된 코아세르베이트 복합체로 이루어진 마이크로캡슐 및 pH 12의 수상 3200 g을 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 25 °C에서 시작하여 95 °C에서 종료하는 온도 프로그램에 따라 온도를 증가시킴으로써 중합 완료시켰다. 혼합물을 냉각시키고, 32 μm 체로 세척 한 다음, 감압하에 80 °C에서 건조시켰다. 이것은 1893 g의 비드 중합체를 생성하였다.
- [0081] 1.2 프리델-크래프트 촉매로서의 황산을 이용한 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 제조
- [0082] 717.2 그램의 아세트산 무수물을 초기에 실온에서 채웠다. 실시예 1.1의 비드 중합체 225 g을 초기 채워진 것에 계량주입하였다. 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 그 다음, 516.3 그램의 프탈이미드 및 119.2 그램의 파라포름알데히드(이네오스 그라누폼(INEOS Granufom) 91 (n=8 내지 30))를 계량주입하였다. 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 혼합물을 60 °C로 가열한 다음 778.5 그램의 황산을 2 시간 내에 계량주입했다. 그런 다음 현탁액을 115 °C로 가열하고 이 온도에서 10 시간 더 교반했다. 혼합물을 80 °C로 냉각시키고, 1500 ml의 탈염수를 계량주입했다. 혼합물을 95 °C로 가열하고, 2 시간 더 교반하였다. 혼합물을 냉각시키고 체에 도포하였다. 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 탈염수로 세척하였다.
- [0083] 부피 수율: 1225 ml

- [0084] 건조 질량: ml 당 0.436 그램
- [0085] 질소 함량: 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 총량을 기준으로 5.05 중량%
- [0086] 1.3 실험 1.2의 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 가수분해에 의한 아미노메틸기를 함유하는 비드 중합체의 제조
- [0087] 757 그램의 탈염수 및 502 그램의 50 % 수산화 나트륨 수용액을 초기에 실온에서 채웠다. 1.2의 프탈이미도메틸화된 비드 중합체 1205 ml를 초기 채운 것에 계량주입하였다. 현탁액을 오토클레이브 내에서 교반하면서 180 °C에서 2 시간 동안 가열하고, 이 온도에서 8 시간 동안 더 교반하였다. 냉각 후, 현탁액을 체에 도포하였다. 아미노메틸화된 비드 중합체를 탈염수로 세척하였다.
- [0088] 부피 수율: 940 ml
- [0089] 건조 질량: ml 당 0.27 그램
- [0090] HCl 수: 1.73 몰/수지의 리터
- [0091] 질소 함량: 아미노메틸화된 비드 중합체의 총량을 기준으로 8.01 중량%
- [0092] 1.4 프리델-크래프트 촉매로서 황산 및 염화철(III)을 이용한 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 제조
- [0093] 478.1 그램의 아세트산 무수물을 초기에 실온에서 채웠다. 실시예 1.1의 단 분산 비드 중합체 150 g을 초기 채운것에 계량주입하였다. 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 그 다음, 344.2 그램의 프탈이미드 및 79.5 그램의 파라포름 알데히드(이네오스 그라누폼 91 (n=8 내지 30))를 계량주입하였다. 혼합물을 실온에서 60 분 동안 교반하였다. 혼합물을 60 °C로 가열하고 121.5 그램의 염화철(II)을 계량주입하였다. 교반을 30 분 동안 계속하였다. 황산 519 그램을 2 시간 내에 계량주입하였다. 그런 다음 현탁액을 115 °C로 가열하고 이 온도에서 10 시간 더 교반했다. 혼합물을 80 °C로 냉각시키고, 1500 ml의 탈염수를 계량주입하였다. 혼합물을 95 °C로 가열하고, 2 시간 더 교반하였다. 혼합물을 냉각시키고 체에 도포하였다. 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 탈염수로 세척하였다.
- [0094] 부피 수율: 940 ml
- [0095] 건조 질량: ml 당 0.4453 그램
- [0096] 질소 함량: 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 총량을 기준으로 5.3 중량%
- [0097] 1.5 실험 1.4의 프탈이미도메틸화된 비드 중합체의 가수분해에 의한 아미노 메틸기를 함유하는 비드 중합체의 제조
- [0098] 545 그램의 탈염수 및 433 그램의 50 중량% 수산화 나트륨 수용액을 초기에 실온에서 채웠다. 실험 1.4의 920 ml의 프탈이미도메틸화된 비드 중합체를 초기 채운 것에 계량주입하였다. 현탁액을 오토클레이브 내에서 교반하면서 180 °C에서 2 시간 동안 가열하고, 이 온도에서 8 시간 동안 더 교반하였다. 냉각 후, 현탁액을 체에 도포하였다. 아미노메틸화된 비드 중합체를 탈염수로 세척하였다.
- [0099] 부피 수율: 710 ml
- [0100] HCl 수: 1.54 몰/수지의 리터