

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 251/44 C07C 249/14	(45) 공고일자 1999년 10월 15일
(21) 출원번호 10-1992-0021887	(11) 등록번호 10-0224332
(22) 출원일자 1992년 11월 20일	(24) 등록일자 1999년 07월 13일
(30) 우선권주장 92-2840 1992년 01월 10일 일본(JP)	(65) 공개번호 특 1993-0016394
(73) 특허권자 스미토모 가가꾸 고교 가부시끼가이샤	(43) 공개일자 1993년 08월 26일
(72) 발명자 일본 오사카후 오사카시 줌오쿠 기따하마 4쵸메 5방 33고 카지쿠리 히로시	
(74) 대리인 일본국 오오사카후 이바라키시 히라타 1-2-40 키타무라 마사루 일본국 오오사카후 타카즈키시 타마가와 1-9-1-402 히가시오 야스히코 일본국 오오사카후 토요나카시 혼마치 9-6-3-304 하상구, 하영옥	

심사관 : 박창희

(54) 시클로알카논옥심의 열분해억제방법

요약

본 발명은, 하기의 일반식(1)로 표시되는 함질소화합물로 시클로알카논옥심과 공존시키는 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법을 개시한다.



(식중, R₁, R₂, R₃는 각각 수소원자 또는 저급알킬기를 나타낸다.)

명세서

[발명의 명칭]

시클로알카논옥심의 열분해억제방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 시클로알카논옥심(cycloalkanone oxime)의 열분해를 억제하는 방법에 관한 것이다.

시클로알카논옥심을 고온으로 사용하는 경우, 예를 들어 기화(氣化)하여 사용할 때에 시클로알카논옥심의 열분해가 발생한다.

이 열분해 때문에 시클로알카논옥심이 손실될 뿐 아니라, 열분해생성물이 계속해서 실시되는 화학조작에 의해 유해하게 되는 경우도 있어서, 열분해를 어떻게 해서 억제하는가가 과제로 되어 있었다. 시클로알카논옥심의 열분해를 억제하는 방법으로서, 예를 들어 시클로알카논옥심의 기화대역(帶域)에 알칼리금속 또는 알칼리토류금속의 금속자체 혹은 그 산화물, 수산화물, 알코올레이트에서 선택된 1종이상의 물질을 존재시키는 방법이 제안되어 있다. (일본특공소 47-41909호공보). 그러나, 상기한 방법은 시클로알카논옥심의 열분해를 충분히 억제할 수 없어서 만족할 만한 방법은 아니었다.

본 발명자들은 이와 같은 상황을 감안해서, 시클로알카논옥심의 열안정성에 대하여 여러가지로 검토한 결과, 특정한 화합물을 시클로알카논옥심과 공존시키는 것에 의해서, 시클로알카논옥심의 열분해를 용이하게 그리고 효율적으로 억제할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 하기의 일반식(1)로 표시되는 함질소화합물을 시클로알카논옥심과 공존시키는 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해 억제방법을 제공하는 것이다.



(식중, R₁, R₂, R₃는 각각 수소원자 또는 저급알킬기를 나타낸다.)

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에 있어서, 시클로알카논옥심은 특별히 한정되는 않지만, 예를 들어 시클로펜타논옥심, 시클로헥사논옥심, 시클로헵타논옥심, 시클로옥타논옥심, 시클로노난논옥심, 시클로데카논옥심 등의 탄 소수 5-10인 시클로알카논옥심이 그 구체예로서 열거될 수 있다.

한편, 시클로알카논옥심과 공존하여 그 열분해를 억제하는 화합물로서는 일반식(1)로 표시되는 함질소화합물이 열거될 수 있다.



(식중, R_1 , R_2 , R_3 는 각각 수소원자 또는 저급알킬기를 나타낸다.)

이러한 함질소화합물의 구체예로서는, 예를 들어 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리에틸아민, 모노프로필아민, 디프로필아민, 트리프로필아민, 모노부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 에틸메틸아민, 디메틸에틸아민 등의 전체탄소수 1-12인 저급알킬아민류 및 암모니아가 열거될 수 있으며, 이들은 2종이상을 병용해도 좋다.

그 함질소화합물의 사용량은, 시클로알카논옥심에 대하여 0.01몰% 이상이면 통상 0.1-200몰%이다. 그 함질소화합물을 사용하는 방식은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어서, 시클로알카논옥심을 고온하에 도입할 때, 그 질소화합물을 미리 시클로알카논옥심과 혼합하여 주어도 좋고, 양자가 도입후 신속하게 혼합할 수 있는 조건하에 양자를 따로따로 도입하여도 좋다.

한편, 시클로알카논옥심은, 알코올, 벤젠, 톨루엔 등의 유기용매에 용해하여 사용할 수가 있다.

또, 그 함질소화합물은, 시클로알카논옥심 등과의 혼합물로부터 분리회수하여 반복해서 사용하는 것도 가능하다.

상기한 바와 같이, 특정한 함질소화합물을 존재시키는 것에 의해 시클로알카논옥심의 열분해를 용이하고, 또 효율적으로 억제할 수가 있지만, 그 중에서도 시클로알카논옥심을 기화해서 사용하는 경우에, 특히 효과적으로 열분해를 억제할 수 있다.

이때의 기화대역의 온도는 시클로알카논옥심의 종류에 따라 다르지만, 예를 들어 상압의 경우는 통상 160°C 이상이고, 또, 감압의 경우에는 상압시보다 낮은 온도이어도 좋다.

다음에 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

350°C로 설정한 전기로에 내경 10mm, 길이 40cm인 석영관을 삽입하고, 그 석영관 중에 시클로헥사논옥심 43.5중량%를 함유하는 메탄올용액을 6.9g/hr의 속도로 공급해서, 시클로헥사논옥심을 기화시켰다. 이때 캐리어가스(carrier gas)로서 5중량% 암모니아를 함유한 질소가스를 4.21/hr의 속도로 공급하였다.

이때의 암모니아량은, 시클로헥사논옥심에 대해 약 35몰%이었다.

이 조작을 256시간 계속한 후, 시클로헥사논옥심 용액의 공급을 정지하였다.

그 석영관을 질소가스 분위기하에서 냉각한 후, 석영관벽에 부착한 탄소질물질의 중량을 측정한 바, 26.6mg이었다.

[비교예 1]

실시예 1에서 암모니아를 함유한 질소가스 대신에 질소가스(4.21/hr)를 사용한 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 조작을 행하였다. 석영관 벽에 부착한 탄소질물질은 225.5mg이었다.

[실시예 2]

내용적이 50ml인 스테인레스강제 밀봉용기에 시클로헥사논옥심 1g 및 5.6중량% 암모니아수 1방울(0.03g)을 장입하여 질소치환한 후, 180°C로 설정한 오븐(oven)중에서 1시간 가열하였다. 이때의 암모니아량은 시클로알카논옥심에 대하여 1몰%이었다. 그 용기를 냉각한 후, 용기중의 잔존물을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 바, 잔존 시클로헥사논옥심량은 장입량에 대해 93중량%이었다.

[비교예 2]

실시예 2에서 암모니아수 대신에 16.7중량% 수산화칼륨 수용액 1방울(0.03g)을 첨가한 이외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 조작을 행하였다. 이때의 수산화칼륨량은, 시클로헥사논옥심에 대해 1몰%이었다.

잔존 시클로헥사논옥심량은 장입량에 대하여 85중량%이었다.

[비교예 3]

실시예 2에서 암모니아수를 첨가하지 않은 것을 이외는 실시예 2와 동일한 조건으로 조작을 행하였다.

잔존 시클로헥사논옥심량은 장입량에 대하여 82중량%이었다.

[실시예 3]

실시예 2에서 암모니아수 대신에 29.8중량%의 트리에틸아민수용액 1방울(0.03g)을 첨가한 이외는 실시예 2와 동일한 조건으로 조작을 행하였다.

이때의 트리에틸아민량은, 시클로헥사논옥심에 대하여 1몰%이었다.

잔존 시클로헥사논옥심량은 장입량에 대하여 92중량%이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 일반식(1)로 표시되는 함질소화합물을 시클로알카논옥심과 공존시키는 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.



(식중, R_1 , R_2 , R_3 는 각각 수소원자 또는 저급알킬기를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 시클로알카논옥심이 탄소수가 5-10개인 시클로알카논옥심인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 탄소수가 5-10개인 시클로알카논옥심이 시클로헥사논옥심인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 함질소화합물이 암모니아인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 함질소화합물이 전체탄소수 1-12개인 저급알킬아민류인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 전체탄소수 1-12개인 저급알킬아민류가 트리메틸아민 및 트리에틸아민으로 부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 함질소화합물의 사용량이 시클로알카논옥심에 대해 0.01몰%이상인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 시클로알카논옥심은 유기용매와의 혼합물 형태인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 유기용매가 알코올, 벤젠, 혹은 톨루엔인 것을 특징으로 하는 시클로알카논옥심의 열분해억제방법.