

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C07C 229/24

(45) 공고일자 2005년12월29일
(11) 등록번호 10-0539643
(24) 등록일자 2005년12월22일

(21) 출원번호	10-1999-7009039	(65) 공개번호	10-2001-0005962
(22) 출원일자	1999년10월02일	(43) 공개일자	2001년01월15일
번역문 제출일자	1999년10월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/001670	(87) 국제공개번호	WO 1998/45251
국제출원일자	1998년03월23일	국제공개일자	1998년10월15일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아, 기니 비사우,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 가나, 감비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 19713911.6 1997년04월04일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 그로트, 토르스텐
독일 데-51519 오펜탈베르크스트라췌52

윈트젠, 빈프리트
독일 데-51067 쾰른쉴라크바움베크206

바그너, 파울
독일 데-40597 뮌헨도르프프리트호프스트라췌12

외베르트, 프란크

독일테-51065켈른질레지우스스트라췌80

벤데로트,에크하르트

독일테-51381레버쿠셴암호파커10

로이크,토마스

독일테-51375레버쿠셴빌리-마우마이스터-스트라췌54

(74) 대리인

주성민

김영

심사관 : 장봉호

(54) 이미노디숙신산염의 제조 방법 및 용도

요약

이미노디숙신산 알칼리 금속은 말레산 무수물(MAA), 알칼리 금속 수산화물(MeOH), NH_3 및 물을 $\text{MAA}:\text{MeOH}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:0.1 \text{ 내지 } 4:1.1 \text{ 내지 } 6.5:5 \text{ 내지 } 30$ 의 몰비로 70 내지 170°C, 1 내지 80 bar에서 0.1 내지 100시간 동안 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 반응 혼합물을 추가의 H_2O 및 임의의 MeOH와 혼합시키고 50 내지 170°C, 0.1 내지 50 bar에서 NH_3 를 증류하여 제거하고 이어서 H_2O 를 사용하여 고체 함량을 5 내지 60 중량%로 조정한다. 이미노디숙신산 알칼리염을 사용하여 제지 공정에서 식물 섬유에 광도 및 형광을 증가시킬 수 있다.

색인어

이미노디숙신산염, 착화제, 제지 공업, 표백

명세서

본 발명은 알칼리 금속 수산화물의 존재하에서 수성 매질 중에서 말레산을 암모니아와 반응시키는 이미노디숙신산 알칼리 금속염의 제조 방법 및 그의 후처리 방법에 관한 것이다. 생성되는 생성물은 세제 및 세정 조성물, 약제, 화장품, 농업, 전기 도금, 건축 자재, 텍스타일 및 종이의 분야에서 알칼리 토금속 및 중금속 이온에 대한 착화제로서 사용될 수 있다. 이들 분야에서, 연수제, 표백제 안정제, 극미량 영양 비료 및 고화 지연제로서 용도가 특히 강조된다. 또한 본 발명은 제지에서 이미노디숙신산 알칼리 금속염의 용도에 관한 것이다.

착화제는 오래전부터 다량 사용되어 왔다. 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA), 니트릴로트리아세트산(NTA) 및 다양한 포스포네이트와 같은, 현재까지 많은 일반 착화제는 생분해되지 않거나 또는 단지 한정된 정도만 생분해되고, 그들은 하수 슬러지 또는 토양에 흡착되지 않으므로, 표층수에 중금속을 다시 이동시켜 심지어 식수 처리장으로 유입될 수 있다. 인산염은 표층수의 부영양화에 기여하는 착화제이다. 요약하면, 이들은 오늘날 단점으로 밝혀진 생태계독성이 있다.

따라서, 현재 생태계독성의 단점이 없는 착화제를 개발하는 것이 중요한 목적이다. 따라서 이미노디숙신산은 쉽게 생분해되는 착화제로서 그로 인해 현재 착화제에 비해 생태계독성 잇점이 있다.

그러나, 앞으로는 언급된 측면에서 사용 후 주로 환경으로 들어가는 화학약품의 제품특성 뿐만 아니라 제조 방법도 중요하게 검토될 것이다. 따라서 놀랍게도, 환경친화성 제조 방법이 또한 현재 아직 산업적으로 이용되지 않는 환경친화성 화학약품에 대해서도 추구될 수 있다.

이미노디숙신산에 대해, 말레산 무수물 또는 말레산 및 암모니아를 기초로 한 하기 제조 가능성이 현재 공지되어 있다. 즉, 영국 특허 제1 306 331호에서는 60 내지 155°C 온도에서 2:3 내지 2:5 몰비의 말레산 및 암모니아로부터 이미노디숙신산

을 제조하는 것에 대해 기술하고 있다. 후처리를 위하여, 염산 또는 수산화 나트륨 용액을 첨가한다. SU 제0 639 863호에서는 알칼리 금속 수산화물 존재하에서 110 내지 130℃ 온도에서 2:0.8 내지 2:1의 몰비의 말레산과 암모니아로부터 이미노디숙신산을 제조한다. 일본 특허 (평)6/329 606호에서는 이미노디숙신산의 제조를 위한 3 단계 공정을 기술한다. 말레산 유도체를 먼저 수성 매질 중에서 암모니아와 반응시킨다. 이어서 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물을 첨가한다. 제3 공정 단계에서는, 소위 숙성 공정(maturation process)이 뒤따른다. 일본 특허 (평)6/329 607호에서는 또한 이미노디숙신산의 제조를 위한 3 단계 공정을 기술한다. 제1 단계에서, 말레산 유도체를 또한 먼저 수성 매질 중에서 암모니아와 반응시킨다. 이어서 제2 단계에서 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물을 첨가한다. 제3 단계에서, 말레산 유도체를 더 첨가한 후, 반응을 계속한다. 말레산 무수물, 말레산 또는 말레산 암모늄염을 말레산 유도체로서 사용한다고 이 특허 명세서에 명백히 명시되어 있다. 원하는 반응이 말레산의 금속염과 전혀 일어나지 않아, 목적을 달성할 수 없다고 명시되어 있다.

매우 놀랍게도 본 발명에 따라서, 알칼리 금속 수산화물 존재하에서 정확히 고수율로 이미노디숙신산을 수득하는 유리한 방식으로 말레산과 암모니아는 반응할 수 있다.

즉, 본 발명은 말레산 무수물(MA), 알칼리 금속 수산화물(MeOH), 암모니아(NH₃) 및 물을 0.1 내지 100시간의 반응시간 동안 1 내지 80 bar 압력하에서 70 내지 170℃ 온도에서 MA:MeOH:NH₃:H₂O = 2 : 0.1 내지 4 : 1.1 내지 6 : 5 내지 30의 몰비로 반응시키고, 초기 사용된 MA 2 mol 당 0 내지 4 mol의 MeOH 및 물을 첨가하면서, 0.1 내지 50시간 동안 0.1 내지 50 bar 압력하에서 50 내지 170℃ 온도에서 반응 혼합물로부터 암모니아 및 물을 증류하여 제거하고, 증류 후 물을 형성되는 용액의 고체 함량이 용액의 전체 중량을 기준으로 하여 5 내지 60%가 되도록 하는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 이미노디숙신산 알칼리 금속염의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법에서, 물, 알칼리 금속 수산화물(MeOH), 말레산 무수물(MA) 및 암모니아(NH₃)를 반응기내에 계량 투입하고 형성되는 말레산염을 언급된 반응시간(t) 동안 언급된 반응 온도(T)에서 반응시킨다. 이어서 물 및, 적절할 경우, 추가의 MeOH를 첨가하면서, 암모니아를 물과의 혼합물로서 증류하여 제거한다. 이 증류 후, 물을 첨가하여 편리한 농도로 생성물을 조정한다. 적절한 경우, 이 생성물 용액을 청정 여과할 수 있다. 본 명세서에서 Me는 Li, Na 또는 K, 바람직하게는 Na 또는 K, 특히 바람직하게는 Na를 의미한다.

본 발명에 따른 방법은 불연속적 및 연속적으로 모두 수행될 수 있고, 높은 수익성을 성취할 수 있다는 잇점이 있다. 모든 잇점에도 불구하고, 환경적으로 친화성이 있는 생성물들은 그들이 유사한 경제적인 조건하에서 제조될 수 있을 경우에만 또한 경쟁력이 있으므로, 상기 상황은 매우 중요하다. 본 발명에 따른 방법은 암모니아의 증류 후, 재순환시켜 추가적으로 가공하여, 적절할 경우 다시 사용할 수 있고, 잔류한 생성물은 완전히 사용되므로 폐기물이 생성되지 않는다. 더우기, OECD 301 E에 따라서, 이 생성물은 쉽게 생분해될 수 있다. 현재까지 공지되어 있지 않은 방식으로 공정 및 생성물에 경제적 및 생태학적인 면을 서로 조합시킨다.

본 발명에 따른 방법에서, MA, 물 및 알칼리 금속 수산화물을 먼저 MA:MeOH:물 = 2 : 0.1 내지 4 : 5 내지 30의 몰비로 서로 혼합시키며, 다른 계량 변형으로 수행될 수 있다. 따라서, MA를 물을 사용하여 말레산 단계를 거치거나, 또는 별법으로 알칼리 금속 수산화물 수용액을 사용하여 직접 상응하는 말레산염으로 먼저 변환시킬 수 있다. 두번째 계량 변형이 기술적 및 화학적인 이유에서 유리한 것으로 증명되었다. 이 경우 간단한 방식으로 부성분 저함량의 특정 농축된 말레산염 용액을 제조할 수 있다. 이들 약간 황색인 용액은 가능한 부성분 푸마르산 및 말산을 단지 소량으로 포함한다. 말레산염은 따라서 이론 량의 92% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 특히 바람직하게는 98% 초과 수율로 추가 공정에서 사용된다.

연속 공정 절차의 관점에서, 먼저 도입된 말레산염 용액에 MA 및 알칼리 금속 수산화물 용액을 연속적이며 동시에 계량투입하는 것이 특히 유리한 것으로 증명되었다. 이 방식으로 매우 순수하고 또한 무색인 용액도 동일하게 고수율로 수득될 수 있다.

바람직하게는, MA 및 MeOH는 2 : 0.5 내지 3.9, 특히 바람직하게는 2 : 0.9 내지 3.5, 특별히 바람직하게는 2 : 1.5 내지 3.1의 몰비로 사용된다.

바람직하게는, MA 및 NH₃는 2 : 1.2 내지 5.5, 특히 바람직하게는 2 : 1.5 내지 4.5, 특별히 바람직하게는 2 : 1.9 내지 3.5의 몰비로 사용된다.

바람직하게는, MA 및 H₂O는 2 : 5.5 내지 25, 특히 바람직하게는 2 : 6 내지 20, 특별히 바람직하게는 2 : 6.5 내지 15의 물비로 사용된다.

MA의 빠르고 완전한 반응이 확실하고 혼합물의 교반 가능성(stirrability) 및 펌프 가능성(pumpability)이 유지될 수 있는, 60℃ 이상, 예를 들면 60 내지 130℃, 바람직하게는 70 내지 120℃, 특히 바람직하게는 80 내지 115℃ 온도에서 MA, MeOH 및 물로부터 말레산염을 제조한다. 따라서 말레산염은 현탁액 또는 용액, 바람직하게는 용액으로서 존재할 수 있으며, 더우기 수율의 두드러진 손실 없이 여러 시간 동안 교반될 수 있다.

MA, MeOH 및 물로부터 형성되는 말레산염 현탁액 또는 용액에 MA:암모니아 = 2 : 1.1 내지 6, 바람직하게는 2 : 1.2 내지 5.5, 특히 바람직하게는 2 : 1.5 내지 4.5의 물비로 암모니아를 첨가한다. 불연속 및 연속 공정 절차 모두로 동등하게 첨가할 수 있다.

MA, MeOH, 암모니아 및 물로부터 형성되는 말레산염 용액을 0.1 내지 100시간, 바람직하게는 0.2 내지 50시간, 특히 바람직하게는 0.3 내지 25시간, 특별히 바람직하게는 0.5 내지 20시간의 반응시간 동안, 70 내지 170℃, 바람직하게는 80 내지 160℃, 특히 바람직하게는 85 내지 150℃, 특별히 바람직하게는 90 내지 145℃에서 반응시킨다. 반응은 불연속식 및 연속식 반응기 모두에서 수행될 수 있다.

일반적으로 반응은 자동적으로 설정되는 압력하에서 수행된다. 50 bar 이하, 바람직하게는 30 bar 이하, 특히 바람직하게는 20 bar 이하 압력이 발생할 수 있다. 그 이외에 혼합물은 특히 불연속식 반응기에서 불활성 기체의 층으로 덮일 수 있다(이 경우 80 bar 이하 압력이 허용됨).

이론 전환율의 93% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 특히 바람직하게는 98% 초과 말레산 전환율이 반응 조건에 의해 성취된다.

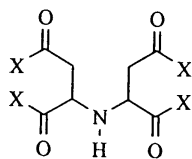
반응 후, 물 및 초기 사용된 MA 2 mol 당 0 내지 4 mol, 바람직하게는 0.5 내지 3.5 mol, 특히 바람직하게는 0.7 내지 3.0 mol, 특별히 바람직하게는 0.9 내지 2.5 mol의 MeOH을 첨가하면서, 암모니아 및 물을 반응 혼합물로부터 증류하여 제거한다. 물 및 MeOH는 불연속 및 연속 공정 모두에서, 증류 전 또는 증류 동안에 첨가할 수 있다. 잔류한 후처리 혼합물내에 배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 고체 함량이 75 중량%, 바람직하게는 70 중량%, 특히 바람직하게는 65 중량%를 초과하지 않도록, NH₃와 함께 불가피하게 증류되어 제거되는 물을 고려하여 물의 첨가 양을 선택한다.

증류는 0.1 내지 50시간, 바람직하게는 0.3 내지 30시간, 특히 바람직하게는 0.5 내지 25시간, 특별히 바람직하게는 0.9 내지 20시간 동안, 0.1 내지 50 bar, 바람직하게는 0.5 내지 20 bar 압력하에서, 50 내지 170℃, 바람직하게는 60 내지 150℃, 특히 바람직하게는 70 내지 140℃, 특별히 바람직하게는 80 내지 135℃ 온도에서 수행된다. 반응 혼합물로부터 가수분해 가능한 미반응 암모니아(예를 들면, 아미드 질소의 축합, 즉 $RCONH_2 + MeOH \rightarrow RCOOMe + NH_3$ (여기서, R은 화합물이 기초로 둔 카르복실산의 탄화수소 라디칼임)에 의해 형성되는 암모니아)의 매우 실질적인 제거가 결과적으로 성취되어, 결과적으로 추가 공정을 위해 후처리되어 사용될 수 있다. 게다가 결과적으로 생성물내의 질소 함량이 최소화되며, 따라서 사용 동안 질소의 불필요한 표층수로의 고도입을 막는다. 반응 후 여전히 잔류하는 유리 말레산의 함량은 또한 좀더 감소된다.

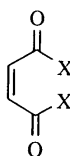
증류 후, 형성되는 생성물 용액의 고체함량이 모든 알칼리 금속염의 합계로서 계산하여, 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 58 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 55 중량%가 되도록 하는 양으로 물을 첨가한다. 그 후, 필요할 경우, 여과하여 정화시킬 수 있다. 이러한 용액은 실질적으로 냄새가 나지 않으며 저장시 안정한다.

반응 및 후처리 후, 이미노디숙신산 및 그의 염(화학식 1)은 이론 수율의 65% 초과, 바람직하게는 70% 초과, 특히 바람직하게는 74% 초과하는 수율로 수득된다. 모든 부성분 및 그의 염의 합계는 이론 양의 35% 미만, 바람직하게는 30% 미만, 특히 바람직하게는 26% 미만의 양으로 존재하며, 여기서 말레산 및 그의 염(화학식 2)은 이론 양의 7% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 특히 바람직하게는 2% 미만으로 존재하고, 푸마르산 및 그의 염(화학식 3)은 이론 양의 20% 미만, 바람직하게는 15% 미만, 특히 바람직하게는 10% 미만으로 존재하고, 말산 및 그의 염(화학식 4)은 이론 양의 7% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 특히 바람직하게는 3% 미만으로 존재하며, 아스파르트산 및 그의 염(화학식 5)은 이론 양의 25% 미만, 바람직하게는 20% 미만, 특히 바람직하게는 15% 미만으로 존재한다.

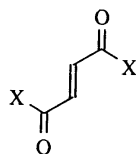
화학식 1



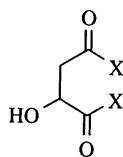
화학식 2



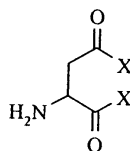
화학식 3



화학식 4



화학식 5



여기서, X는 OH, OLi, ONa, OK, ONH₄이다.

전반적으로, 언급된 화학식 1 내지 5의 성분이 이론 수율의 93% 초과, 바람직하게는 96% 초과, 특히 바람직하게는 98% 초과하는 전체 수율로 존재하는 생성물 용액이 수득된다. OECD 301 E 검사에 따라서, 생성물의 생분해는 28 일 후에 70% 초과, 일반적으로는 72% 초과, 종종 74%를 초과한다.

이미노디숙신산 및 그의 부성분의 카르복실기는 반응 및 후처리에서 사용되는 MeOH의 양 및 후처리 동안 증류되어 제거되는 암모니아의 양에 따라서 산 또는 염 형태로 존재한다. 따라서, Me가 Na일 경우, 이미노디숙신산은 Na₂ 내지 Na₄염으로, 바람직하게는 Na₃ 내지 Na₄염으로, 특히 바람직하게는 Na₄염으로 수득될 수 있고, 적절할 경우 유리산으로 및 암모늄염으로 다른 카르복실기가 존재할 수 있다. LiOH 또는 KOH 또는 혼합된 MeOH가 사용되는 경우에는, 카르복실기는 또한 리튬 또는 칼륨염으로 존재한다.

본 발명에 따른 방법으로 제조되는 생성물은 매우 낮은 중금속 함량을 특징으로 한다. 즉, 크롬, 망간, 철 및 니켈 이온의 전체 함량은 80 ppm 미만, 바람직하게는 60 ppm 미만, 특히 바람직하게는 30 ppm 미만이다. 알칼리 토금속 이온의 함량은 500 ppm 미만, 바람직하게는 200 ppm 미만, 특히 바람직하게는 100 ppm 미만이다. 따라서 생성물은 알칼리 토금속 및 중금속 이온에 대한 효과적인 착화제로서 특징지어진다.

반응에서, MA는 용융체, 박편(flakes) 또는 브리케트(briquettes) 형태, 바람직하게는 용융체, 박편의 형태로 사용되며, 암모니아는 액체 또는 기체 형태로 사용되거나 또는 물중의 용액으로 사용되며, 바람직하게는 액체 상태 또는 물중의 용액으로 사용된다. 암모니아 수용액은 15 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 특히 바람직하게는 25 중량% 초과, NH_3 함량으로 사용된다. 알칼리 금속 수산화물 MeOH는 회색시키지 않고 또는 수용액으로 반응 및 후처리 공정에서 사용된다. 알칼리 금속 수산화물 수용액은 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 50 중량% 농도로 용기내에 계량 투입된다.

특정 실시양태에서, MA 용융체를 60°C가 넘는 온도에서 수산화 나트륨 수용액중에 계량 투입하고 이어서 액체 암모니아 또는 농축된 암모니아 수용액을 첨가한다. 이때 MA:NaOH: NH_3 : H_2O 몰비는 2: 1.5 내지 3.5 : 1.5 내지 3.5 : 6 내지 20이다. 추출물을 0.3 내지 25시간의 반응시간 동안 90 내지 145°C 온도에서 반응시킨다. 물 및 초기에 사용된 MA 2 mol 당 0.5 내지 2.5 mol의 NaOH를 첨가하면서, 물 및 암모니아를 0.5 내지 25시간 동안 80 내지 135°C 온도에서, 반응 혼합물로부터 증류하여 제거한다. 고체 함량이 5 내지 60 중량%가 되도록 물을 첨가한 후, 청정 여과하여, 이론 수율의 73% 초과 수율의 이미노디숙신산, 이론 양의 3% 미만 양의 말레산, 이론 양의 10% 미만의 푸마르산, 이론 양의 5% 미만의 말산 및 이론 양의 15% 미만의 아스파르트산을 포함하는 생성물 용액이 수득된다.

또다른 특정 실시양태에서, 75 내지 125°C 온도에서, 초기에 도입된 유사한 조성의 말레산염 용액 또는 펌프가 가능한 현탁액 내에 MA 용융체 및 수산화 나트륨 수용액을 MA:NaOH: H_2O = 2 : 1.5 내지 3.5 : 6 내지 20의 몰비로 동시 및 연속적으로 계량 투입한다. 이 용액 또는 현탁액을 0.1 내지 5시간의 체류시간 동안 제2의 혼합기에 펌프로 첨가하고, 액체 암모니아 또는 농축된 암모니아 수용액을 연속적으로 첨가한다. 이때 MA:암모니아의 몰비는 2 : 1.5 내지 3.5이다. 이 용액을 연속식 반응기내에서 0.3 내지 25시간의 체류시간 동안 90 내지 145°C 온도에서 반응시킨다. 물 및 초기에 사용된 MA 2 mol 당 0.5 내지 2.5 mol의 NaOH에 해당되는 수산화 나트륨 수용액을 연속적으로 첨가하면서, 0.1 내지 25시간의 체류시간 동안 70 내지 140°C 온도에서 연속식 증류 컬럼내에서 반응 혼합물로부터 암모니아 및 물을 증류하여 제거한다. 고체 함량이 5 내지 60 중량%인 용액이 되도록 물을 첨가한 후, 적절할 경우, 청정 여과시킨다. 생성물 용액은 이론 수율의 73% 초과 수율의 이미노디숙신산, 이론 수율의 3% 미만 수율의 말레산, 이론 수율의 10% 미만 수율의 푸마르산, 이론 수율의 5% 미만 수율의 말산 및 이론 수율의 15% 미만 수율의 아스파르트산을 포함한다.

본 발명에 따른 방법에서, 고수율의 이미노디숙신산 및 고착화력이 있는 생성물 용액이 반응 및 후처리 공정에 의해 수득된다. 부성분은 착화력 및 생분해성에 아무런 손상을 입히지 않는다. 생성물은 암모니아가 매우 실질적으로 없다. 그들은 실질적으로 냄새가 없으며, 저장시 안정하고 문제가 되는 알칼리 토금속 및 중금속 이온이 거의 없다. 부성분은 축합에 의해 매우 극소량만 발생하고 후처리 공정에 의해 더욱 감소하게 된다.

이미노디숙신산 알칼리 금속염, 특히 본 발명에 따라 제조된 이미노디숙신산 알칼리 금속염은 제지에서 예를 들면, 특히 표백 공정 전의 섬유 예비처리에서 또는 산화 또는 환원 표백 공정에서, 예를 들어 H_2O_2 , 또는 차아황산 나트륨 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)에 의한 산화 또는 환원 표백 공정에서 또는 섬유의 예비처리에서 셀룰로오스 또는 목재 펄프(가공열처리 펄프)의 가공에서, 식물 섬유의 백도 및 광도를 증가시키기 위하여 사용될 수 있다.

실시예

실시예에서 언급되는 수율 및 함량은 사용되는 MA 또는 원소 분석에 의해 측정된 탄소에 관한 것이며 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의해 말레산, 푸마르산 및 아스파르트산, 모세관 전기 영동(capillary electrophoresis, CE)에 의해 말산, 및 탄산 칼슘 분산력(CCDC)에 의해 이미노디숙신산에 대하여 수득된 것이다.

CCDC 수치는 고체 g 당 CaCO_3 mg으로 pH 11에서 측정한다. 이미노디숙신산 Na_4 염의 예를 들면, IDA Na_4 염[이론 수율의 %] = (CCDC-20):2의 수학적식에 의한 양호한 근사치로 CCDC 수치로부터 수율을 얻는다.

비교하기 위하여, 시트르산 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 및 에틸렌디아민테트라아세트산 $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ 에 대하여, 물질 g 당 55의 CCDC 수치 및 CaCO_3 280 mg이 이 검사에서 나왔다. 검사는 하기와 같이 실시하였다.

조사 중인 물질 1.5 g (비교용 물질의 경우 100% Na염을 기준으로, 생성물 용액의 경우 고체 함량을 기준으로)을 90 ml의 물 중에 용해시키고, 용액을 미리 중화시키고, 필요할 경우, 10 중량% 농도 Na_2CO_3 용액 10 ml를 첨가한다. 이어서 용액을 pH 11로 조정하고 탄산 칼슘이 석출되어 흐려지기 전까지 25℃에서 0.10 mol 칼슘 아세테이트 용액으로 적정한다. 광도계 광도계의 도움으로 적정을 모니터한다. 소모된 칼슘 아세테이트의 용량은 적정 곡선에서 첫번째 변곡점으로부터 측정할 수 있고, 이로부터 검사 물질(착화제)에 의해 결합된 칼슘 이온의 양을 계산할 수 있다. 결합된 칼슘의 양은 CaCO_3 /검사 물질(g)으로 기재한다.

하기 실시예에서 제조되는 생성물 용액은 착화 작용에 의해 수용액에서 과산화 화합물에 대한 안정제로서 적당하다. 안정도는 과산화 수소의 예를 들은 하기와 같이 검사된다.

33.3% 농도 H_2O_2 용액 1.5 g을 증류수 98 g에 첨가한다. 검사할 안정제 50 mg (100% Na염 또는 고체를 기준으로 함)을 상기에 첨가한다. 이어서 혼합물을 pH 10.5로 조정하고 이어서 35분 동안 80℃로 가열한다. 그후, 요오드 적정법으로 H_2O_2 함량을 측정한다. 비교하기 위하여, 잔류한 H_2O_2 함량을 동일한 조건하에서 처리된 비교용 시료(안정제가 없음)에서 측정한다. 이어서 안정도를 하기와 같이 측정한다.

$$((a-b)/(c-b)) \times 100 = \text{안정도}(\%)$$

여기서, a는 가열 후 안정된 시료내의 H_2O_2 함량이고, b는 가열 후 비교용 시료내의 H_2O_2 함량이며, c는 시료내의 H_2O_2 초기 함량이다. 실시예 5에서 제조된 생성물은 이 검사에서 96%의 H_2O_2 안정도를 나타내었다.

<실시예 1>

MA:NaOH: NH_3 : H_2O 몰비 = 2:3:2:12.6, 100℃, 48시간.

물 908 g (50.44 mol), MA 784 g (8 mol) 및 NaOH 480 g (12 mol)로부터 순서대로 형성된 말레산 Na염 용액을 3ℓ 오토클레이브에 먼저 도입하고, 90 내지 100℃에서 암모니아(액체) 136 g(8 mol)을 첨가하고 혼합물을 48시간 동안 100℃에서 교반하였다. 4000 g으로 물로 희석하고 NaOH 160 g (4 mol)을 첨가한 후, 수성 암모니아 2000 g을 70℃, 240 mbar 하에서 반응 혼합물로부터 증류하여 제거하였다. 생성물 용액을 4000 g으로 물로 희석하고 여과시켰다. CCDC 측정 수치를 근거하여 얻어진 고체 함량은 33.7 중량%이었다. 말레산 0.1%, 푸마르산 5.6%, 이미노디숙신산 77.5% 및 아스파르트산 14.6%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 2>

MA:NaOH: NH_3 : H_2O 몰비 = 2:3:2:12.6, 110℃, 12시간.

물 227 g (12.61 mol), MA 박편 196 g (2 mol) 및 NaOH 120 g (3 mol)로부터 순서대로 형성된 말레산 Na염 용액을 0.7ℓ 오토클레이브에 먼저 도입하고, 90 내지 100℃에서 암모니아(액체) 34 g (2 mol)을 첨가하고 혼합물을 12시간 동안 110℃에서 교반하였다. 70℃에서 물로 희석시키고 NaOH 40 g(1 mol)을 첨가한 후, 암모니아와 물 500 g을 70℃, 240 mbar하에서 반응 혼합물로부터 증류하여 제거하였다. 생성물 용액을 1500 g으로 물로 희석하고 여과시켰다. 고체 함량은 22.5 중량%이었다. 말레산 1.7%, 푸마르산 7.7%, 이미노디숙신산 78.5% 및 아스파르트산 11.7%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 3>

MA:NaOH: NH_3 : H_2O 몰비 = 2:3:2:12.6, 120℃, 6시간.

계량 투입 순서, 계량 투입량 및 후처리를 실시예 2에 따랐다. 반응 혼합물을 6시간 동안 120℃에서 교반하였다. 생성물 용액을 1500 g으로 물로 희석시키고 여과시켰다. 고체 함량은 22.5 중량%이었다. 말레산 2.0%, 푸마르산 8.5%, 이미노디숙신산 74.5% 및 아스파르트산 11.4%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 4>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비 = 2:3:2:12, 120℃, 6시간.

MA 용융체 196 g (2 mol) 및 50% 농도 수산화 나트륨 210 g (2.625 mol)을 초기량 30g (0.375 mol)의 50% 농도 수산화 나트륨 용액에 60 내지 70℃에서 동시에 계량 투입하였다. 100℃에서 투명한 용액을 수득한 후, 26.2% 농도 암모니아 수용액 130 g (2 mol)을 상기에 첨가하여 65℃로 냉각되었다. 이어서 용액을 120℃에서 6시간 동안 0.7ℓ 오토클레이브에서 교반하였다. 물 250 g 및 50% 농도 수산화 나트륨 용액 80 g (1 mol)을 첨가한 후, 94 내지 111℃에서 암모니아 및 물을 증류하여 제거하였다. 생성물을 850 g으로 물로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 39.6 중량%이었다. 말레산 2.1%, 푸마르산 9.0%, 이미노디숙신산 79.5% 및 아스파르트산 10.1%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 5>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비 = 2:3:2:12, 120℃, 6시간.

50% 농도 수산화 나트륨 용액 240 g (3 mol)을 먼저 반응 용기에 도입하고 60℃로 가열하였다. MA 용융체 196 g (2mol)을 70℃에서 계량 투입하였다. 100℃에서 용액을 수득한 후, 26.2% 농도 암모니아 수용액 130 g (2 mol)을 60 내지 70℃에서 첨가하였다. 생성되는 용액을 120℃에서 6시간 동안 0.7ℓ 오토클레이브에서 교반하였다. 물 200 g 및 50% 농도 수산화 나트륨 용액 80 g (1 mol)을 첨가한 후, 75℃, 240 mbar하에서 암모니아와 물 220 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 750 g으로 물로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 44.9 중량%이었다. 말레산 2.1%, 푸마르산 8.3%, 이미노디숙신산 76.0% 및 아스파르트산 11.0%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 6>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비 = 2:3:2:12.6, 120℃, 6시간.

MA 박편 250 kg (2.55 kmol)을 19 kg의 물과 306 kg (3.825 kmol)의 50% 농도 수산화 나트륨 용액과의 초기 혼합물에 계량 투입하였다. 27% 농도 암모니아 수용액 162 kg (2.57 kmol)을 첨가한 후, 혼합물을 120℃에서 6시간 동안 교반하였다. 50% 농도 수산화 나트륨 용액 102.5 kg (1.28 kmol) 및 물 755 kg의 첨가와 함께, 암모니아와 물 450 kg을 70 내지 80℃, 300 mbar에서 증류하여 제거하였다. 여과 후, 고체 함량이 37.5 중량%이고 말레산 2.5%, 푸마르산 9.2%, 말산 4.1%, 이미노디숙신산 77.0% 및 아스파르트산 10.0%의 수율(이론치에 대한 %)의 생성물 용액 1144.5 kg을 수득하였다. OECD 301 E에서, 생성물은 28일 후 80% 생분해되었다.

<실시예 7>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비 = 2:3:2:6.7, 120℃, 3시간.

MA 용융체 196 g (2 mol)을 75℃가 넘는 온도에서 초기량 240 g (3 mol)의 50% 농도 수산화 나트륨 용액에 계량 투입하였다. 암모니아(액체) 34 g(2 mol)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 120℃에서 3시간 동안 교반하였다. 물 730 g 및 NaOH 40g (1 mol)을 첨가한 후, 물과 암모니아 500 g을 70℃, 240 mbar에서 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1000 g이 되게 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 33.7 중량%이었다. 말레산 5.9%, 푸마르산 7.5%, 이미노디숙신산 78.5% 및 아스파르트산 8.4%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 8>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비 = 2:3:2:6.7, 120℃, 3시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 120 g (6.7 mol)에 용해시켰다. NaOH 120 g (3 mol) 및 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 120℃에서 3시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석하고 NaOH 40 g (1 mol)을 첨가한 후, 70℃, 240 mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1000 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 33.7 중량%이었다. 말레산 4.7%, 푸마르산 8.8%, 이미노디숙신산 77.5% 및 아스파르트산 8.6%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 9>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:4:2:12.6, 100℃, 96시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 227 g (12.6 mol)에 용해시켰다. NaOH 160 g (4 mol) 및 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 100℃에서 96시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석한 후, 70℃, 240 mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1500 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 22.5 중량%이었다. 말레산 2.7%, 푸마르산 5.6%, 이미노디숙신산 80.5% 및 아스파르트산 7.3%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 10>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:2:12.6, 110℃, 12시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 227 g (12.6 mol)에 용해시켰다. NaOH 80 g (2 mol) 및 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 110℃에서 12시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석하고 NaOH 80 g (2 mol)을 첨가한 후, 70℃, 240 mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1000 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 33.7 중량%이었다. 말레산 0.5%, 푸마르산 6.7%, 이미노디숙신산 77.0% 및 아스파르트산 11.8%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 11>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:2:12.6, 120℃, 3시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 227 g (12.6 mol)에 용해시켰다. NaOH 80 g (2 mol) 및 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 120℃에서 3시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석하고 NaOH 80 g (2 mol)을 첨가한 후, 70℃, 240 mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1000 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 33.7 중량%이었다. 말레산 2.7%, 푸마르산 7.2%, 이미노디숙신산 75.0% 및 아스파르트산 11.9%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 12>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:3:12.6, 100℃, 24시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 227 g (12.6 mol)에 용해시켰다. NaOH 80 g (2 mol) 및 암모니아 51 g (3 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 100℃에서 24시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석하고 NaOH 80 g (2 mol)을 첨가한 후, 70℃, 240 mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1500 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 22.5 중량%이었다. 말레산 0.6%, 푸마르산 4.5%, 이미노디숙신산 79.5% 및 아스파르트산 15.4%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 13>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:4:12.6, 100℃, 12시간.

MA 196 g (2 mol)을 물 227 g (12.6 mol)에 용해시켰다. NaOH 80 g (2 mol) 및 암모니아 68 g (4 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 100℃에서 12시간 동안 교반하였다. 물로 1200 g으로 희석하고 NaOH 80 g (2 mol)을 첨가한 후, 70℃, 240

mbar에서 암모니아와 물 500 g을 증류하여 제거하였다. 생성물을 물로 1500 g으로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 22.5 중량%이었다. 말레산 3.4%, 푸마르산 4.5%, 이미노디숙신산 76.5% 및 아스파르트산 14.5%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 14>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:2:10, 120℃, 3.5시간.

MA 용융체 196 g (2 mol)을 75℃가 넘는 온도에서 오토클레이브내의 180 g (10 mol)의 물과 80 g (2 mol)의 NaOH와의 초기 혼합물에 펌프로 첨가하였다. 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 120℃에서 3.5시간 동안 교반하였다. 물 200 g 및 NaOH 80 g (2 mol)을 반응 혼합물에 첨가한 후, 암모니아와 물 약 130 g을 증류하여 제거하였다. 이 작업 동안, 온도를 상승시켰다. 물 100 g을 110℃, 대기압에서 1시간 동안 상기에 첨가하고 반복하여 증류하여 제거하였다. 실질적으로 냄새가 없는 생성물을 800 g으로 물로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 42.1 중량%이었다. 말레산 0.6%, 푸마르산 6.7%, 이미노디숙신산 75.5% 및 아스파르트산 13.3%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 15>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:2:10, 110℃, 7시간.

MA 용융체 196 g(2 mol)을 75℃가 넘는 온도에서 오토클레이브내의 180 g (10 mol)의 물과 80 g (2 mol)의 NaOH와의 초기 혼합물에 펌프로 첨가하였다. 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 110℃에서 7시간 동안 교반하였다. 물 200 g 및 NaOH 80 g(2 mol)을 반응 혼합물에 첨가한 후, 암모니아와 물 약 130 g을 증류하여 제거하였다. 이 작업 동안, 온도를 상승시켰다. 물 100 g을 110℃, 대기압에서 1시간 동안 상기에 첨가하고 반복하여 증류하여 제거하였다. 실질적으로 냄새가 없는 생성물을 800 g으로 물로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 42.1 중량%이었다. 말레산 1.3%, 푸마르산 5.9%, 이미노디숙신산 80.0% 및 아스파르트산 11.2%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 16>

MA:NaOH:NH₃:H₂O 몰비= 2:2:2:10, 130℃, 1.5시간.

MA 용융체 196 g (2 mol)을 75℃가 넘는 온도에서 오토클레이브내의 180 g (10 mol)의 물과 80 g (2 mol)의 NaOH와의 초기 혼합물에 펌프로 첨가하였다. 암모니아 34 g (2 mol)을 첨가한 후, 혼합물을 130℃에서 1.5시간 동안 교반하였다. 물 200 g 및 NaOH 80 g (2 mol)을 반응 혼합물에 첨가한 후, 암모니아와 물 약 130 g을 증류하여 제거하였다. 이 작업 동안, 온도를 상승시켰다. 물 100 g을 110℃, 대기압에서 1시간 동안 첨가하고 반복하여 증류하여 제거하였다. 실질적으로 냄새가 없는 생성물을 800 g으로 물로 희석하고 여과하였다. 고체 함량은 42.1 중량%이었다. 말레산 0.6%, 푸마르산 6.5%, 이미노디숙신산 75.0% 및 아스파르트산 15.6%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<실시예 17>

MA를 335 g/시간 (3.62 mol/시간)으로 30.8 중량% 농도 수산화 나트륨 용액을 501 g/시간 (3.86 mol/시간)으로 1ℓ 교반 탱크 반응기내에 제조되어 있는 초기 말레산 Na염 용액의 조성물에 동시에 그리고 연속적으로 계량하여 첨가하였으며, 그 동안 온도는 118℃로 냉각되었다. 형성되는 용액을 전체 체적이 7.4ℓ인 3개 반응기를 포함하는 직렬 교반 탱크내로 연속적으로 펌프로 첨가하였다. 기상 암모니아를 68 g/시간 (4 mol/시간)으로 직렬의 첫번째 반응기에 혼합시켰다. 반응 용액의 온도를 109 내지 114℃로 유지시켰다. 이어서 반응 생성물을 정적 혼합기내에 991 g/시간(3.92 mol/시간)의 15.8 중량% 농도 수산화 나트륨 용액과 연속적으로 혼합시켰다. 그 후, 용액을 10개 단을 포함하고 약 520 g/시간의 스트리핑 스팀(stripping steam)으로 작동되는 기포단 컬럼(bubble tray column)의 상단에 통과시켰다. 하단 온도(bottom temperature) 112℃, 상단 온도(overhead temperature) 101℃ 및 약 1.3ℓ의 액체 부피에서 암모니아와 물을 1037 g/시간으로 증류하여 제거하고, 생성물 용액을 1398 g/시간으로 수득하였다. 고체 함량은 43.8 중량%이었다. 말레산 2.3%, 푸마르산 9.2%, 이미노디숙신산 77.0% 및 아스파르트산 11.5%의 수율(이론치에 대한 %)이 얻어졌다.

<용도 실시예 1>

예비처리에서 실시예 6으로부터의 생성물을 사용함으로써 목재 펄프(가공열처리 펄프)의 산화 표백시 백도 및 광도의 증가.

목재 펄프를 분쇄기내에서 3000 rpm으로 10분 동안 4% 펄프 밀도로 두들겼다. 실시예 6으로부터의 생성물을 교반되는 현탁액에 고체를 기준으로 하여, 1.3 중량% 농도 용액으로 첨가하였다. 이때 고체의 양(모든 Na염의 전체양)은 오븐 건조(odr) 섬유 재료를 기준으로 하여, 0.13 내지 0.52%에 해당하였다. 작동 시간은 80℃에서 30분이었다. 표백 작업을 위해 필요한 25% 펄프 밀도로 실험실용 필터 프레스를 사용하여 탈수하였다. 착화된 중금속 이온 부분을 결과적으로 여과액으로서 섬유 재료로부터 분리해 내었다. odr 섬유 재료를 기준으로 하여, 1 중량% 농도 용액으로서 NaOH 0.7% 및 20 중량% 농도 용액으로서 과산화 수소 2%를 생성되는 섬유 재료에 첨가하였다. 실험실용 혼합기를 사용하여 강하게 고루 혼합하여 균일하게 분포시켰다. 표백시간은 60℃에서 2.5시간이었다. 표백 후, 시편 시트를 래피드 쾨텐(Rapid-Koethen) 시트 형성기로 제조하고 DIN 53.145 및 53.140에 따라서 백도 및 광도를 각각 측정하였다. 비교하기 위하여, 예비처리에서 착화제의 첨가 없이 실험을 실시하였다. 하기 결과를 수득하였다.

실시예 6으로부터의 생성물의 첨가(odr 섬유 재료를 기준으로 한, 고체(%))	백도 (%)	광도 (%)
0.00	57.4	71.2
0.13	57.7	72.3
0.26	58.8	73.6
0.39	60.5	75.3
0.52	61.9	76.6

실시예 6으로부터의 생성물이 존재할 경우, 백도 및 광도가 상당히 증가하는 것으로 나타난다.

<용도 실시예 2>

실시예 6으로부터의 생성물을 사용함으로써 목재 펄프(가공열처리 펄프)의 산화 표백시 백도 및 광도의 증가.

목재 펄프를 분쇄기내에서 3000 rpm으로 4% 펄프 밀도로 용도 실시예 1에서와 같이 두들겼다. 80℃에서 30분의 작동 시간 후, 현탁액을 실험실용 필터 프레스를 사용하여 펄프 밀도를 25%로 응집시켰다. 1% 농도 용액으로서 NaOH 0.7%, 20% 농도 용액으로서 과산화 수소 2% 및 1.3% 농도 용액으로서 실시예 6으로부터의 생성물(고체에 해당됨) 0.13 내지 0.52%를 생성되는 섬유 재료에 첨가하였다. 각 경우에서 사용된 양은 odr 섬유 재료를 기준으로 한다. 실험실용 혼합기를 사용하여 강하게 고루 혼합하여 균일하게 분포시켰다. 표백시간은 60℃에서 2.5시간이었다. 표백 후, 시편 시트를 래피드 쾨텐(Rapid-Koethen) 시트 형성기로 제조하고 DIN 53.145 및 53.140에 따라서 백도 및 광도를 각각 측정하였다. 비교하기 위하여, 착화제의 첨가 없이 표백 실험을 실시하였다. 하기 결과를 수득하였다.

실시예 6으로부터의 생성물의 첨가(odr 섬유 재료를 기준으로 한, 고체(%))	백도 (%)	광도 (%)
0.00	57.4	71.2
0.13	58.7	72.2
0.26	59.5	73.2
0.39	60.4	74.3
0.52	61.0	75.0

실시예 6으로부터의 생성물이 존재할 경우, 백도 및 광도가 상당히 증가하는 것으로 나타난다.

<용도 실시예 3>

실시예 6으로부터의 생성물을 사용함으로써 목재 펄프(가공열처리 펄프)의 환원 표백시 백도의 증가.

실시예 6으로부터의 생성물(고체에 해당됨) 0.26 내지 0.52% 및, 공기를 제외하고, 공업용 차아황산 나트륨(대략 85% 농도) 1.0 내지 1.5%를 60℃에서 4% 펄프 밀도에서 목재 펄프에 첨가하였다. 각 경우에서 사용된 양은 odr 섬유 재료를 기준으로 한다. pH 6.0, 60℃에서 1시간의 표백시간(백(bag) 표백) 후, TMP의 백도를 측정하였다. 비교하기 위하여, 착화제 없이 표백 실험을 실시하였다. 하기 결과를 수득하였다.

실시에 6으로부터의 생성물의 첨가(odr 섬유 재료를 기준으로 한, 고체(%))	1.0%의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 에서 백도 (%)	1.5%의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 에서 백도 (%)
0.00	52.3	53.1
0.26	53.6	54.3
0.39	54.0	54.1
0.52	53.8	53.9

실시에 6으로부터의 생성물이 존재할 경우, 백도가 상당히 증가하는 것으로 나타난다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

말레산 무수물(MA), 알칼리 금속 수산화물(MeOH), 암모니아(NH_3) 및 물을 70 내지 170℃ 온도, 1 내지 80 bar 압력하에서 0.1 내지 100시간의 반응시간 동안 MA:MeOH: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ = 2: 0.1 내지 4 : 1.1 내지 6 : 5 내지 30의 물비로 반응시키고, 초기에 사용되는 MA 2 mol 당 0 내지 4 mol의 MeOH 및 물을 첨가하면서, 50 내지 170℃온도, 0.1 내지 50 bar 압력하에서 0.1 내지 50시간 동안 암모니아 및 물을 반응 혼합물로부터 증류하여 제거하고, 증류 후 물을 형성되는 용액의 고체 함량이 용액의 전체 중량을 기준으로 하여 5 내지 60%가 되도록 하는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 이미노디숙신산 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, MA, MeOH, 암모니아 및 물을 80 내지 160℃ 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 후, 물 및 초기에 사용된 MA 2 mol 당 0.5 내지 3.5 mol의 MeOH를 첨가하면서 암모니아 및 물을 증류하여 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 반응 후, 60 내지 150℃ 온도, 0.5 내지 20 bar 압력하에서, 0.3 내지 30시간 동안 암모니아 및 물을 증류하여 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 암모니아 및 물을 증류한 후, 물을 첨가하여 생성물 용액의 고체 함량을 모든 알칼리 금속염의 합계로서 계산하여, 10 내지 58 중량%로 조정하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 이미노디숙신산(Na)₂ 내지 (Na)₄염이 수득되도록 하는 양으로 NaOH를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 반응 및 후처리 공정 단계 및 수반되는 성분의 계량 투입이 불연속 및 연속적으로 모두 수행될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 수산화 나트륨 수용액, MA 및 암모니아 또는 암모니아 수용액을 $MA:NaOH:NH_3:물 = 2:1.5$ 내지 $3.5:1.5$ 내지 $3.5:6$ 내지 20 의 몰비로 반응기내에 순서대로 계량 투입하고 0.3 내지 25 시간의 반응시간 동안 90 내지 $145^\circ C$ 온도에서 반응시키고, 초기에 사용된 MA 2 mol 당 0.5 내지 2.5 mol의 $NaOH$ 및 물을 첨가하면서, 암모니아 및 물을 80 내지 $135^\circ C$ 에서 0.5 내지 25 시간 동안 증류하여 제거하고, 증류 후, 생성되는 용액의 고체 함량이 용액의 전체 중량을 기준으로 하여 5 내지 60% 가 되도록 하는 양으로 물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, MA 및 수산화 나트륨 수용액을 $MA:NaOH:H_2O = 2:1.5$ 내지 $3.5:6$ 내지 20 의 몰비로 먼저 도입된 상응하는 조성의 말레산염 용액내에 동시에 그리고 연속적으로 계량 투입하고, 0.1 내지 5 시간의 체류시간 후, 암모니아 또는 암모니아 수용액을 $MA:NH_3 = 2:1.5$ 내지 3.5 의 몰비로 개별 혼합기내의 상기 용액에 첨가하고, 생성되는 용액을 90 내지 $145^\circ C$ 온도에서 0.3 내지 25 시간의 체류시간하에 연속식 반응기내에서 반응시키고, 초기에 사용된 MA 2 mol 당 0.5 내지 2.5 mol의 $NaOH$ 및 물을 연속적으로 첨가하면서 암모니아 및 물을 반응 혼합물로부터 연속적으로 증류하여 제거하고, 증류 후, 생성되는 용액의 고체 함량이 용액의 전체 중량을 기준으로 하여, 5 내지 60% 가 되도록 하는 양으로 물을 연속적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제5항에 있어서, 상기 생성물 용액에 물을 첨가한 후, 청정 여과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제6항에 있어서, 유리산 및 리튬염, 칼륨염 또는 암모늄염으로 상기 이미노디숙신산의 다른 카르복실기가 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.