

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 67/29 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0093656

(43) 공개일자 2006년08월25일

(21) 출원번호 10-2006-0016555

(22) 출원일자 2006년02월21일

(30) 우선권주장 10 2005 008 032.4 2005년02월22일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 바이카르트, 잔
독일 51519 오텔탈 베르그스트라쎄 115 아
귀르틀러, 크리스토프
독일 50676 쾰른 마우리티우스탈 23

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 루이스 산 촉매를 이용한 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 제조 방법

요약

본 발명은 각각이 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 루이스 산 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 에폭시드기를 함유하는 1종 이상의 화합물 A를 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 1종 이상의 화합물 B와 반응시켜 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 A 및(또는) B는 또한 하나 이상의 (메트)아크릴레이트기를 함유한다.

색인어

히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 에폭시드, 카르복실산, 루이스 산 촉매, 디(시클로)알킬아미노, 붕소, 트리스-(디메틸아미노)-보란

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 루이스 산 촉매의 존재하에 에폭시드와 카르복실산을 반응시켜 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, (메트)아크릴레이트는 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들 혼합물의 에스테르를 의미한다. 그 중에서도, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트는 우레탄 (메트)아크릴레이트, 불포화 폴리우레탄 분산물, 및 2액형 또는 다액형 코팅 시스템용 이중 경화 경화제(dual cure hardner)를 제조하기 위해 이소시아네이트 함유 화합물과의 반응에 사용된다. 앞서 언급한 부류의 화합물은 특히 라디칼 중합에 의해 경화되는 코팅제의 구성성분으로서 사용된다. 상기 경화 과정은 화학선(actinic radiation)에 의해서 유발된다. 두 반응 메카니즘의 조합을 통한 경화를 담당자는 이중 경화라 부른다.

특히 고도로 가교된 코팅을 얻기 위해서는, 고관능성의 화합물, 특히 라디칼 중합성 이중 결합의 개수가 많은 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 화합물은 고관능성 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트 기를 가진 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 사용에 의해 유리하게 제조될 수 있다. 표적 분자 구조, 및 특히 저점도의 산출을 용이하게 하기 위해서는, 히드록시 관능기가 가능한 한 좁게 분포된 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 따라서, 무작위로 진행되며 넓은 분포의 히드록시 관능기가 산출되는 방법으로 트리메틸올프로판 또는 펜타에리스리톨과 같은 폴리올을 (메트)아크릴산과 에스테르화시켜 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 제조하는 것은 이롭지 않다.

또한, 고분자량의 부산물이 종종 형성된다. 그들은, 예를 들면 문헌 [Analytical Sciences, Nov. 2001, vol.17, p.1295-1299]에, 히드록실기가 아크릴레이트의 C-C 이중 결합에 부가된 생성물로서 확인되었다. DE-A 19 860 041에는 이중 경화 경화제를 생산하기 위해 폴리이소시아네이트와의 반응에 가능한 화합물로서 3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트가 개시되어 있다. 그러나 3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트의 제조와 관련된 상세한 내용은 기술되어 있지 않다.

적합한 촉매를 사용하여 둘 다 고순도의 시판용인 글리시딜 메타크릴레이트와 아크릴산을 반응시켜 3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트를 제조하는 것은 문헌에 기술되어 있다. 생성물의 정제/순도에 관한 자료는 나와있지 않다. EP-A 0 900 778에는 염화 벤질트리에틸암모늄에 의해 촉매된 글리시딜 메타크릴레이트와의 에스테르화 반응에서 과량의 아크릴산을 반응시키는 것이 기술되어 있다.

3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트는 또한 정밀화학회사(독일 타우프키르헨 소재의 시그마-알드리히 케미 게엠베하(Sigma-Aldrich Chemie GmbH))에서 시판되고 있으나, 겔 투과 분석법에 의해 결정된 순도는 60 중량% 미만이며, 특히 원치 않는 고분자량 분획물이 발견된다. 제조 방법은 개시되지 않았다.

글리시딜 화합물과 카르복실산의 반응을 위한 광범위한 여러 촉매들이 코팅 기술로부터 알려졌다. 상기 반응은 예를 들면, 래커 경화를 위한 가교 반응으로서 종종 사용된다. 암모늄 및 포스포늄 염 또는 아민 및 포스포인 이외에, 특정 금속 화합물이 또한 기술되어 왔다.

붕소 함유 루이스 산의 특정 성질이 문헌 [Polymer, 1996, 37(20), 4629-4631]에서 조사되었다. 에폭시드와 산의 가교 반응을 위한 촉매로서의 그들의 용도가 언급되었다. 그러나, (메트)아크릴레이트 존재하에서의 반응을 위해서는, 저온에서 촉매적으로 활성인 촉매만이 적합하며, 이는 만약 그렇지 않을 경우 원치 않는 (메트)아크릴레이트의 중합이 일어날 위험이 있기 때문이다. 더욱이, 가교 반응과 비교했을 때 화학 합성을 위해서는 선택성이 보다 큰 촉매가 요구된다. (메트)아크릴레이트로의 히드록실 또는 카르복실기의 마이클-유사 첨가 반응 또는 히드록실-에폭시드 반응과 같은 부차 반응은 고분자량이기 때문에 원치 않는 부산물을 유발한다.

3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트는 독일 다름슈타트 소재의 뢰름 게엠베하(Roehm GmbH)에서, 증류에 의한 정제 후 85%를 초과하는 순도로 시판된다. 이 제품은 안정성이 낮아 차갑게 보관해야만 하며, 이로 인해 상업적으로 이용가능한 산업 규모로 사용하기가 곤란하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 예를 들면, 3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트를 간단히 그리고 저온에서 고순도로 고가의 정제 공정 없이, 즉 고분자량이거나 고도로 히드록실화된 분류물의 농도 없이 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 예를 들면, 벌크상에서의 글리시딜 메타크릴레이트와 아크릴산의 반응은 트리스디메틸아미노보란과 같은 특정한 약한 루이스 산 보란 화합물로의 촉매 작용을 이용할 경우 80℃의 온도에서 빠르고 완전하게 진행된다는 것을 발견하였다.

본 발명은 각각이 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 루이스 산 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 에폭시드기를 함유하는 1종 이상의 화합물 A를 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 1종 이상의 화합물 B와 반응시켜 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 A 및(또는) B는 또한 하나 이상의 (메트)아크릴레이트기를 함유한다.

화합물 A로서 사용하기에 적합한 화합물은 모노에폭시드 화합물 또는 다관능성 에폭시드, 특히 이관능성 또는 삼관능성 에폭시드이다. 그 예로는 에폭시화 올레핀, (시클로)지방족 또는 방향족 폴리올의 글리시딜 에테르 및(또는) 포화 또는 불포화 카르복실산의 글리시딜 에스테르가 포함된다. 바람직한 모노에폭시드 화합물로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 버사트산(versatic acid)의 글리시딜 에스테르, 부틸-글리시딜 에테르, 2-에틸헥실-글리시딜 에테르, 페닐-글리시딜 에테르, o-크레실-글리시딜 에테르 또는 1,2-에폭시부탄이 포함된다. 글리시딜 메타크릴레이트가 바람직하다.

바람직한 폴리에폭시드 화합물로는 비스페놀 A 또는 비스페놀 F 유형의 폴리글리시딜 화합물 뿐만 아니라 그들의 과수소화 유도체, 또는 부탄디올, 헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리스리톨과 같은 다관능성 알코올의 글리시딜 에테르가 포함된다.

또한, 일관능성 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 예를 들면 글리시딜 메타크릴레이트를 일부 사용한 스티렌과 같은 비닐 단량체의 에폭시-관능성 중합체를 사용하는 것도 가능하다.

화합물 B는 일관능성 또는 이관능성 또는 고관능성 카르복실산이다. 적합한 모노카르복실산으로는 포화 및 바람직하게는 불포화 카르복실산, 예를 들면 벤조산, 시클로헥산카르복실산, 2-에틸헥산산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 천연 및 합성 지방산, 및 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 이량체 아크릴산 또는 크로톤산이 포함된다. 적합한 디카르복실산으로는 프탈산, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산 디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 피멜산, 수베르산, 세바신산, 도데칸이산 및 수소화 이량체 지방산이 포함된다.

디카르복실산을, 가능하다면, 그들의 무수물 형태로 상응하는 양의 물의 첨가와 함께 사용하는 것이 가능하다. 순수한 산 뿐만 아니라, 산-관능성 폴리에스테르, 또는 과량의 산으로 제조된 그에 상응하는 반응 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 이러한 혼합물, 특히 폴리에테르- 및(또는) 폴리에스테르아크릴레이트를 예를 들어 과량의 아크릴산과 함께 함유한 혼합물은, 예를 들면 EP-A 0 976 716, EP-A 0 054 105 및 EP-A 0 126 341에 기술되어 있다.

또한, 일관능성 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 예를 들어 아크릴산 또는 메타크릴산을 일부 사용한 스티렌과 같은 비닐 단량체의 산-관능성 중합체, 예를 들면 폴리아크릴레이트를 사용하는 것도 가능하다.

화합물 A 및(또는) B는 하나 이상의 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트기를 함유한다. 다음의 조합물이 바람직하다: 글리시딜 아크릴레이트 및 아크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메타크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트 및 아크릴산, 비스페놀 A 또는 과수소화 비스페놀 A의 글리시딜 에테르 및 아크릴산 뿐만 아니라, 언급된 조합물의 혼합물. 글리시딜 메타크릴레이트 및 아크릴산의 조합물이 특히 바람직하다. 산 대 에폭시드의 당량비는 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 그러나, 1.2:1.0 내지 1.0:1.2의 당량비가 바람직하고, 1.05:1.00 내지 1.00:1.05가 더욱 바람직하다. 각별히 공정 생성물 중 다른 성분의 잔류 농도를 낮게 하기 위해서 한 성분을 약간 과량으로 사용하는 것이 특히 바람직할 수 있다. 예를 들면, 당량비를 적합하게 선택하면, 본 발명에 따른 방법을 이용하여 아크릴산 또는 글리시딜 메타크릴레이트의 잔류 농도를 0.1 중량% 미만으로 할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, A와 B의 반응은 루이스 산 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 란탄, 규소, 게르마늄, 주석, 비소, 안티몬, 비스무트, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄 화합물에 의해 촉매되고, 이들 각각은 하나 이상, 바람직하게는 둘 또는 그 이상의, 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유한다. 비스-(디메틸아미노)-디메틸실란, 테트라키스-(디메틸아미노)-실란, 테트라키스-(디메틸아미노)-지르코늄, 테트라키스-(디메틸아미노)-디보란, 트리스-(디메틸아미노)-알루미늄 이량체, 트리스-(디메틸아미노)-알루미늄 이량체, 및 트리스-(디메틸아미노)-보란이 바람직하다. 트리스-(디메틸아미노)-보란이 특히 바람직하다.

촉매는 임의의 양으로 사용될 수 있으나, 실제 사용되는 양은 편의상 최소 요구량으로 제한된다. 당연히, 최적의 양은 반응될 특정 물질에 따라 좌우되며, 적절한 시험에 의해 결정될 수 있다. 촉매는 바람직하게는 A와 B의 중량을 기준으로 하여, 0.05 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양으로 사용한다.

반응은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에 대한 1종 이상의 안정화제의 존재하에 바람직하게 수행된다. 산소 함유 기체 이외에, 불포화 화합물의 중량을 기준으로, 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 양의 화학적 안정화제가 시기 이른 중합을 방지하는데 적합하다. 이러한 안정화제는, 예를 들면 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th edition, vol. XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, p.433 et seq.]에 기술되어 있다. 그 예로는 구리 화합물, 포스피트 또는 포스포니트와 같은 3가 인 화합물, 소듐 디티오니트, 황화수소 나트륨, 황, 히드라진, 페닐히드라진, 히드라조벤젠, N-페닐-β-나프틸아민, N-페닐에탄올 디아민, 디니트로벤젠, 피크르산, p-니트로소 디메틸아닐린, 디페닐니트로사민, 페놀(예를 들면, 파라-메톡시페놀, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, p-tert-부틸-피코카테콜 또는 2,5-디-tert-아밀-히드로퀴논), 테트라메틸-티우람 디설피드, 2-머캅토벤즈티아졸, 디메틸-디티오카르바산의 나트륨염, 페노티아진, 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥시드(TEMPO) 또는 그의 유도체중 하나와 같은 N-옥실 화합물이 포함된다.

본 발명에 따라, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논 및(또는) 파라-메톡시페놀 및 그의 혼합물이 바람직하다.

반응은 반응물과 생성물에 대해 불활성인 유기 용매의 존재하에서 수행될 수 있다. 그 예로는 부틸 아세테이트와 같은 래커 용매, 용매 나프타, 메톡시프로필 아세테이트, 또는 시클로헥산, 메틸시클로헥산 또는 이소옥탄과 같은 탄화수소가 있다. 반응이 종결된 후에, 용매는 예를 들면 증류에 의해 제거될 수 있거나, 또는 공정 생성물에 잔존할 수 있다. 바람직하게는, 용매의 사용은 피한다.

용매와 관계없이, 반응성 희석제를 또한 사용할 수 있다. 이들의 예로는 코팅을 방사선 경화하는 기술에서 인식되는 화합물들이 있다(문헌 [Roempp Lexikon Chemie, p.491, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart] 참조). 그 예로는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 바람직하게는 아크릴산의 에스테르, 및 다음의 알콜이 포함된다. 1가 알콜로는 이성질체 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올 및 데칸올; 이소보르놀, 시클로헥산올 및 알킬화 시클로헥산올 및 디시클로펜탄올과 같은 시클로지방족 알콜; 페녹시에탄올 및 노닐페닐에탄올과 같은 아릴지방족 알콜; 및 테트라히드로푸르푸릴 알콜이 포함된다. 이들 알콜의 알콕시화 유도체도 또한 사용될 수 있다.

2가 알콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 이성질체 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 2-에틸헥산디올, 트리프로필렌 글리콜 및 또한 이들 알콜의 알콕시화 유도체가 포함된다. 바람직한 2가 알콜은 헥산-1,6-디올, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이다. 고관능성 알콜로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 또는 디펜타에리스리톨 또는 이들 알콜의 알콕시화 유도체가 포함된다.

A와 B의 반응은 예를 들면 정적 혼합기에서 연속식으로 일어나거나, 또는 예를 들면 적합한 교반 용기에서 회분식으로 일어난다. 회분식 절차를 이용할 경우, 성분들은 임의의 차례로 반응될 수 있다. 바람직하게는, 한 성분을 먼저 넣고, 대부분의 촉매 및 안정화제를 첨가한 후, 혼합물을 교반하면서 가열한다. 이 후, 다른 성분을 한꺼번에 모두 첨가하거나 또는 바람직하게 점차적으로 첨가하며, 이 때 가열 및 반응열을 이용하여 가능한 한 온도를 일정하게 유지시킨다. 전환 정도는 분석으로 결정한다. 이것은 예를 들면 적외선 또는 근적외선 스펙트럼을 기록함으로써 분광학적으로 수행될 수 있으나, 또한, 회수 샘플을 분석함으로써, 예를 들면 적정, 기체 크로마토그래피 또는 굴절률의 결정에 의해 수행될 수 있다. 적정된 샘플을 사용하여 결정된 산 함량 및 에폭시드 함량 둘다 반응의 전환 정도를 측정하는데 특히 적합하다. 첨가 절차 및 반응은 60 내지 130°C, 바람직하게는 65 내지 120°C, 더욱 바람직하게는 75 내지 95°C의 온도에서 수행된다.

연속적인 절차를 이용할 경우, 분 범위 내인 충분히 짧은 체류 시간만 주어진다면, 130°C를 초과하는 온도도 또한 이용할 수 있다.

바람직하게는, 반응은 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 에폭시드 함량(분자량을 42로 계산함) 및 10mg KOH/g 미만, 바람직하게는 5mg KOH/g 미만의 산가가 획득될 때까지 계속된다. 만약 반응이 상기 지점에 이르기 전에 종결된다면, 예를 들어 진공을 적용하거나 또는 바람직하게는 산소를 함유하는 기체를 통과시킴으로써, 휘발성 반응물의 잔

류 농도를 낮추어 그에 상응하게 낮은 에폭시드 및 산 함량을 획득할 수 있다. 또한, 강산(예를 들면, 부틸 포스페이트)과 같은 에폭시드 반응성 화합물을 소량 첨가함으로써 에폭시드 함량을 더 낮추는 것이 가능하다. 산의 잔류 농도는 유사한 방식으로, 예를 들면 카르보디이미드 또는 아지리딘과의 반응에 의해 낮출 수 있다.

공정 생성물을 추가로 반응시키거나 또는 즉시 제형하거나 또는 우선 저장 또는 수송할 수 있다. 바람직하게는, 예를 들어 폴리소시아네이트와의 추가적인 반응을 추출 또는 증류와 같은 추가적인 정제 과정 없이 수행한다.

본 발명에 따른 방법은 특히 비교적 높은 선택성을 특징으로 한다. 만약 단량체 화합물이 A 및 B로서 각각 사용된다면, 겔 투과 크로마토그래피에 따른, 올리고머 또는 중합체 특성을 가진 공정 생성물 중의 구성성분 농도가 바람직하게는 35 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 25 중량% 미만이다.

본 발명에 따른 공정 생성물은 화학선에 의해 경화될 수 있는 물질용 원료 및 제형을 제조하기 위해 사용하기에 특히 적합하다. 만약 그들이 적절한 원료의 합성을 위한 중간체로서 사용된다면, 추가의 반응이, 예를 들면 본 발명에 따른 방법에서 생성되고(되거나) 임의로는 또한 존재하는 히드록실기와 함께 발생되거나, 또는 예를 들면 1차 및(또는) 2차 아미노기를 함유하는 화합물의 첨가에 의해 존재하는 이중 결합으로의 첨가에 의해 발생할 수 있다. 특히, 히드록실기는 공지된 방법을 이용하여, 우레탄화 및(또는) 알로파네이트화에 의해 추가로 반응할 수 있다.

본 발명에 따른 공정 생성물 뿐만 아니라 추가의 화학 반응에 의해 얻어지는 생성물은 래커, 코팅, 인쇄 잉크, 실란트, 함침 수지 및 표면 충전제와 같이 화학선에 의해 경화될 수 있는 조성물의 구성성분으로서 적합하다.

다음 실시예는 본 발명의 범위를 제한할 없이 발명에 대해 예시하고자 하는 의도이다. "부" 및 "%"로 표기된 모든 양은 달리 지시되지 않는 한 중량에 관한 것이다.

<실시예>

산가는 샘플 g 당 mg KOH로 기재하였고, DIN 3682에 근거하여, 황색에서 녹색을 경유하여 청색으로 색이 변화하는, 브로모티몰 블루(에탄올 용액)에 대해 0.1 mol/l NaOH 용액으로 적정하여 결정하였다.

히드록실가는 샘플 g 당 mg KOH로 기재하였고, DIN 53240에 근거하여, 디메틸아미노피리딘의 촉매 하에, 아세트산 무수물로 냉 아세틸화한 후 0.1 mol/l 메탄올 KOH 용액으로 적정하여 결정하였다.

에폭시드 함량은 테트라부틸 암모늄 요오드를 첨가한 후에, 과염소산 표준 용액(0.1 mol/l)이 있는 염화메틸렌/아세트산 중에 용해된 샘플을 적정하여 결정하였다. 따라서 방출된 아민과 존재하는 임의의 염기성 아민이 결정되었다. 염기성 (유리) 아민은 동일한 방식으로 결정하였으나, 테트라부틸 암모늄 요오드는 첨가하지 않았다. 차이는 CH-O-CH (MW = 42 g/mol)으로 계산된 에폭시드의 농도(중량%)를 제공하였다. 결정 방법은 DIN 16945에 근거하였다.

겔 투과 크로마토그래피(GPC): 용출액 THF, RI 검출, 폴리스티렌 표준물로 검정한 후 적분.

점도: 회전식 점성측정기, 23°C에서 측정

달리 기재되지 않는 한, 백분율 자료는 중량에 관한 백분율(중량%)이다.

실시예 1: 에폭시아크릴레이트의 제조

에필록스(Epilox, 등록상표) A 19-00(에폭시드 당량이 190 g인, 독일 로이나 소재의 로이나-하르체 게엠베하(Leuna-Harze GmbH)의 비스페놀 A 에폭시드 수지) 142.23 g, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.20 g 및 트리스(디메틸아미노)보란(독일 타우프키르헨 소재의 시그마-알드리히 케미 게엠베하) 0.70 g을 기계적 교반기, 온도계 및 기체 유입구가 장착된 가열가능한 유리 플라스크에 먼저 넣고 교반과 함께 시간당 0.5리터의 공기를 주입하면서 70°C로 가열했다. 아크릴산 56.67 g을 상기 온도에서 45분에 걸쳐 첨가했다. 그 후에, 혼합물을 90°C에서 교반하고, 회수한 샘플의 산가를 결정함으로써 반응 경과를 모니터링했다. 4시간 후에 산가는 34 mg KOH/g이었고, 12시간 후에는 8 mg KOH/g이었으며, 15시간 후에는 5 mg KOH/g이었다. 이어서, 혼합물을 라로머(Laromer, 등록상표) HDDA(헥산디올 디아크릴레이트, 독일 루트빅사펜 소재의 바스프 아게(BASF AG)) 50.00 g으로 희석하고 냉각했다. 점도는 14,700 mPa.s이었고, 색도는 48 APHA였으며, 산가는 5.0 mg KOH/g이었다.

글리시딜 메타크릴레이트와 아크릴산의 반응:

글리시딜 메타크릴레이트 13.27 g, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.02 g, 아크릴산 6.78 g 및 표 1에 나타난 촉매 중 하나 0.10 g을 작은 개구부가 있는 유리 용기에서 자석 교반과 함께 80°C에서 각각 반응시켰다. 산가는 24시간 및 48시간 후에 결정하였다. 만약 48시간 후에 산가가 4 mg KOH/g보다 클 경우, 그 배치는 더 이상의 분석없이 폐기하였다.

[표 1]**80°C에서의 시험 시리즈**

실시에 번호	촉 매	24시간 후의 산가 (mg KOH/g)	48시간 후의 산가 (mg KOH/g)	히드록실가 (mg KOH/g)	GPC 주요 신호 (면적%)	비 고
C2	트리에틸아민	12.6	1.8	220	68	황색
C3	디아자비시클로옥탄	15.5	5.9	232	80	황색
C4	주석(II) 옥토에이트	24시간 내에 겔화됨				
C5	디부틸주석 디라우레이트	22.0	11.2	-	-	-
C6	티오디글리콜	14.2	8.3	-	-	-
C7	염화 트리에틸벤질암모늄	9.2	2.1	243	79	-
C8	트리페닐 포스핀	6.6	1.5	220	75	-
9	트리스(디메틸아미노)- 보란	4.0	1.6	238	80	-

비교 실시예 C2 내지 C6의 촉매들은 본 발명에 따른 실시예 9의 촉매보다 주어진 중량에 대해 훨씬 낮은 활성을 나타내었고, 비교 실시예 C7 및 C8의 촉매들도 더 낮은 활성을 보였다. 반응 생성물은 산가, 히드록실가 및 순도(GPC 분석)에서 비교 생성물과 적어도 동일했다.

비록 본 발명을 예시의 목적으로 상부에서 상세하게 설명하였지만, 이러한 상세한 설명은 단지 그 목적을 위한 것이고, 변화는 특허청구범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 사상과 범위로부터 벗어남 없이 당업자에 의해서 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다.

발명의 효과

본 발명을 따를 경우, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 간단히 그리고 저온에서 고순도로 고가의 정제 공정 없이 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 루이스 산 촉매의 존재하에서, 하나 이상의 에폭시드기를 함유하는 1종 이상의 화합물 A를 하나 이상의 카르복실산기를 함유하는 1종 이상의 화합물 B와 반응시키는 것을 포함하며, 상기 A 및(또는) B는 또한 하나 이상의 (메트)아크릴레이트기를 함유하는 것인, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, A와 B의 중량을 기준으로, 0.05 내지 5.0 중량%의 루이스 산 촉매를 사용하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, A와 B의 중량을 기준으로, 0.1 내지 1.0 중량%의 루이스 산 촉매를 사용하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, A와 B의 중량을 기준으로, 0.1 내지 0.5 중량%의 루이스 산 촉매를 사용하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소, 알루미늄, 지르코늄 및(또는) 규소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 화합물 A가 글리시딜 메타크릴레이트 및(또는) 글리시딜 아크릴레이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 화합물 B가 아크릴산 및(또는) 메타크릴산을 포함하는 것인 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 화합물 B가 아크릴산 및(또는) 메타크릴산을 포함하는 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 화합물 A가 글리시딜 메타크릴레이트를 포함하고, 화합물 B가 아크릴산을 포함하는 것인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 11.

제6항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 12.

제7항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13.

제8항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제9항에 있어서, 루이스 산 촉매가 하나 이상의 직접 결합된 디(시클로)알킬아미노기를 함유하는 붕소 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 루이스 산 촉매가 트리스-(디메틸아미노)-보란을 포함하는 것인 방법.

청구항 16.

제6항에 있어서, 루이스 산 촉매가 트리스-(디메틸아미노)-보란을 포함하는 것인 방법.

청구항 17.

제7항에 있어서, 루이스 산 촉매가 트리스-(디메틸아미노)-보란을 포함하는 것인 방법.

청구항 18.

제8항에 있어서, 루이스 산 촉매가 트리스-(디메틸아미노)-보란을 포함하는 것인 방법.

청구항 19.

제9항에 있어서, 루이스 산 촉매가 트리스-(디메틸아미노)-보란을 포함하는 것인 방법.