



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월14일
(11) 등록번호 10-0970133
(24) 등록일자 2010년07월07일

(51) Int. Cl.

C07C 41/06 (2006.01) *C07C 43/184* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015801(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년06월27일

심사청구일자 2009년08월25일

(85) 번역문제출일자 2009년07월27일

(65) 공개번호 10-2009-0085711

(43) 공개일자 2009년08월07일

(62) 원출원 특허 10-2008-7012008

원출원일자(국제출원일자) 2002년06월27일

심사청구일자 2008년06월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/006501

(87) 국제공개번호 WO 2003/002500

국제공개일자 2003년01월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-196766 2001년06월28일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080049149 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

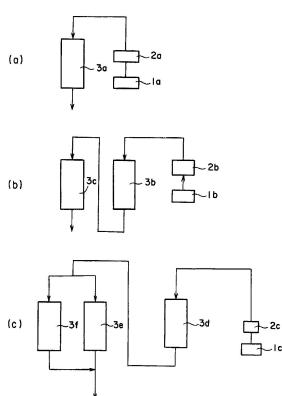
전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정세준

(54) 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은, (A) 식: R^1-O-R^2 (식중, R^1 은 시클로펜틸기 등을 표시하고, R^2 는 탄소수 1~10의 알킬기 등을 표시한다.)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물(1) 중 적어도 1종을 함유하여 이루어지는 용제, 및 (B) 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지의 존재하에, 지환식 올레핀과 알콜류를 반응시키는 것을 특징으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물(1)의 제조방법이다. 본 발명의 용제는 전자부품, 정밀기계부품 등의 세정용제, 여러가지 화학반응의 반응용제, 목적으로 하는 유기물을 추출하는 추출용제, 전자·전기재료의 용제 및 박리제 등으로서 유용하다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의하면, 목적으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물(1)을 공업적으로 유리하게 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

테라이시 카즈오

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 6방 1고
제온 코포레이션 나이

와타나베 키요시

일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메 6방 1고
제온 코포레이션 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2001-332009 2001년10월30일 일본(JP)

JP-P-2001-377483 2001년12월11일 일본(JP)

JP-P-2002-094269 2002년03월29일 일본(JP)

JP-P-2002-123832 2002년04월25일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

식(1): R^1-O-R^2 [식(1)에서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜틸기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥실기를 표시하고, R^2 는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다. 상기 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 할로겐원자 중 1종 이상이다.]으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법으로서,

수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 충전한 칼럼 내에,

지환식 올레핀과 알콜류로 이루어지고, 지환식 올레핀과 알콜류의 비율이, 지환식 올레핀/알콜류의 몰비로 1/3~20/1인 혼합물을,

기체상태로 유통시키는 것을 특징으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법.

청구항 2

식(2): R^1-O-R^3 [식(2)에서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜틸기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥실기를 표시하고, R^3 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다. 상기 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 할로겐원자 중 1종 이상이다.]으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법으로서,

수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 충전한 칼럼 내에,

지환식 올레핀과 알콜류로 이루어지고, 지환식 올레핀과 알콜류의 비율이, 지환식 올레핀/알콜류의 몰비로 1/3~20/1인 혼합물을,

기체상태로 유통시키는 것을 특징으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법.

청구항 3

식(3): R^4-O-R^3 [식(3)에서, R^3 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시하고, R^4 는 시클로펜틸기를 표시한다.]으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법으로서,

수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 충전한 칼럼 내에,

지환식 올레핀과 알콜류로 이루어지고, 지환식 올레핀과 알콜류의 비율이, 지환식 올레핀/알콜류의 몰비로 1/3~20/1인 혼합물을,

기체상태로 유통시키는 것을 특징으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물을, 기체상태로 유통시키는 방법이 하향 유통식 방식인 것을 특징으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하여 이루어지는 용제, 및 상기 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 전자부품 및 정밀기계부품 등의 세정용제, 여러가지 화학반응의 반응용제, 각종 혼합물로부터 목적으로 하는 유기물을 추출하는 추출용제, 전자·전기재료

의 용제, 박리제 등으로서 유용한 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하여 이루어지는 용제, 및 본 발명의 용제를 사용하는 물품의 세정방법, 유기금속 반응방법, 그리너르 반응방법, 유기화합물의 추출방법, 전자·전기재료용 부품의 제조방법, 및 이 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 공업적으로 유리하게 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 전자기기나 정밀기계 등의 제조시에, 그 전기특성이나 기계특성의 저하 방지 등을 위해 세정 용제에 의한 세정이 행해지고 있다. 이와 같은 목적으로 사용되는 세정용제로서는, 지금까지 화학적으로 안정한 염소계 또는 풀론계 용제가 주로 사용되어 왔지만, 이들은 안전성, 독성, 환경오염 면에서 큰 문제가 있고, 그 사용이 제한되어 있는 것이 많다.

[0003] 또한, 이들 대체품으로서, 안전하고, 독성이 적으며, 환경오염의 문제가 적은 세정용제 또는 세정용제 조성물도 제안되어 있다. 예컨대, 미국특허 제4,511,488호 공보, 동4,640,719호 공보, 동4,740,247호 공보, 일본 특허공개 평3-62897호 공보, 일본 특허공개 평6-49495호 공보 등에 기재된 세정용제 또는 세정용제 조성물이 예시된다.

[0004] 그러나, 이들 세정용제는 특히 유지류에 대한 세정력에 있어서 충분한 것이라고는 말할 수 없다. 따라서, 안전성 및 세정력의 양면이 우수한 새로운 세정용제의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 종래, 그리너르 반응 등의 여러가지 유기합성 화학반응(이하, 간단히 「반응」이라고 함)의 반응용제로서, 비양자성 극성 용제인 에테르계 용제가 널리 사용되고 있다. 에테르계 용제로서는 테트라히드로푸란(THF)이 대표적인 것이지만, 이것은 적당한 비점을 갖는 비양자성 극성 용제이고, 특히 그리너르 반응이나 유기리튬 등을 사용하는 반응 등의 반응용제로서 흔히 사용되고 있다.

[0006] 그러나, THF를 반응용제로서 사용하는 경우에는, 반응액에 물을 첨가한 경우에, THF가 물과 상용성을 가지며, 또한, 공비혼합물을 형성하기 때문에, 반응혼합물로부터 THF를 분리하는 것이 곤란하게 된다. 공업적으로 공비혼합물을 분리하는 데는, 비말동반제(entrainer) 및 동반제를 첨가한 특별한 증류방법이 필요하고, 적어도 2개 이상의 칼럼 및 디캔터 등의 주변설비가 요구되기 때문에, 조작이 번잡하고, 또한 고비용으로 되는 문제가 있다.

[0007] 또한, 예컨대, 페닐마그네슘브로미드(PhMgBr) 등의 그리너르 시약과 아세톤 등의 쉽게 에놀화되는 케톤의 반응과 같은 그리너르 반응에, 반응용제로서 THF를 사용했을 경우, 목적으로 하는 친핵반응 보다 부반응인 자기 알돌 축합반응(self-alcohol condensation reaction)이 우선하고, 목적으로 하는 친핵반응 생성물(α, α -디메틸벤질 알콜)이 저수율로 밖에 얻어지지 않는 경우가 있었다. 따라서, 사용후의 회수성 및 반응 선택성이 우수한 반응 용제의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 종래, 혼합물로부터 적당한 추출용제를 사용하여 소망하는 화합물을 추출하는 용제 추출방법이 잘 알려져 있다. 또한, 사용되는 추출용제도 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소류; n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류; 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르류; 아세톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 디에틸에테르, 디프로필에테르 등의 에테르류 등, 여러가지 것이 알려져 있다.

[0009] 이와 같은 추출용제로서는, 일반적으로 (i) 추출조건하에서 비활성이며, (ii) 추출물의 용해력이 우수하고, (iii) 적당한 비점을 가지며, 용제 추출 조작시에 있어서 용제의 증기를 흡인하는 위험성이 적으며, 또한 용제의 증발 제거가 용이하고, (iv) 환경을 오염시키는 문제가 적은 것이 요구된다.

[0010] 그러나, 현재 사용되고 있는 추출용제 중에서, 이들 모두를 충분히 만족하는 것은 적다. 예컨대, 디클로로메탄이나 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소류는 여러가지 유기화합물에 대한 용해력이 우수한 추출용제이지만, 일반적으로 독성이 강하고, 또한 낮은 비점을 가지기 때문에, 추출작업시에 있어서 용제 증기를 흡입할 우려나, 휘산하여 자연환경을 오염시키는 문제가 있다. 또한, 아세트산에틸 등의 에스테르류나 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류도 범용성을 가지는 추출용제이지만, 중간 정도의 극성을 가지는 유기화합물에 대한 용해력이 불충분하고, 추출효율이 나쁜 경우가 있었다. 따라서, 추출작업효율 및 환경안전성의 관점에서 유리한 새로운 추출용제의 개발이 요망되고 있다.

[0011] 종래, 전자·전기재료 등의 용제나 박리제로서, 방향족 탄화수소계 용제, 지방족 탄화수소계 용제, 할로겐화 탄화수소계 용제 등의 여러가지 유기용제가 사용되고 있다. 이와 같은 용제나 박리제로서는, 전자·전기재료에 대

한 용해성 또는 분산성이 높고, 안전하며, 환경을 오염시키는 문제가 적은 것이 바람직하다.

[0012] 그러나, 현재 사용되고 있는 용제나 박리제는 전자·전기재료에 대한 용해성 또는 분산성이 불충분하거나, 독성이 강하고, 환경을 오염시키는 문제가 있는 것도 적지 않다. 따라서, 전자·전기재료에 대한 용해성이 높고, 안전하며, 환경을 오염시키는 문제가 적은 새로운 전자·전기재료용 용제 및 박리제의 개발이 요구되고 있다.

[0013] 또한, 종래, 올레핀과 알콜의 부가반응에 의한 에테르류의 제조방법으로서, 예컨대, 촉매로서 결정성 알루미노실리케이트를 사용하는 방법(일본 특허공개 소59-25345호 공보), 촉매로서 제올라이트계 HZSM-5를 사용하는 방법(미국특허 제4,306,100호 공보), 촉매로서 외표면상에 산점(acid point)이 많은 특별한 알루미노실리케이트를 사용하는 방법(일본 특허공개 소61-249945호 공보), 및 촉매로서 헤테로폴리산이 가지는 결정수를 상기 헤테로폴리산 1분자 당 평균 3.0분자 이하로 조정된 텅스텐의 산화물을 사용하는 방법(일본 특허공개 평5-163188호 공보) 등이 알려져 있다.

[0014] 그러나, 이들 방법에서 사용하는 촉매는 활성이 불충분하고, 특히 지환식 올레핀을 출발원료로서 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 제조하는 경우에 있어서, 이것을 공업적으로 만족할 수 있는 선택율 및 전환율로 목적물을 얻을 수 없었다.

[0015] 또한, 올레핀과 알콜의 부가반응에 의한 에테르류의 제조방법으로서, 산성 이온교환수지를 사용하는 방법이 예로부터 알려져 있다. 그러나, 종래의 산성 이온교환수지를 사용하는 방법에서는, 예컨대, 일본 특허공개 평5-163188호 공보에도 기재되어 있는 바와 같이, 부반응으로서 올레핀의 이성화를 따르거나, 사용하는 수지가 열에 불안정하다는 문제를 가지고 있었다.

발명의 내용

[0016] 본 발명은 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, (a) 안전하게 취급할 수 있으며, 다수의 유기용제와 혼합하여, 유지류, 왁스류, 천연수지 등의 여러가지 오염성 유기물을 용해하고, 또한, 대기중에서 신속하게 분해하고, 오존층에 악영향을 미치지 않는 새로운 세정용제, (b) 사용후의 회수성 및 반응선택성이 우수한 반응용제, (c) 추출작업효율 및 환경안전성의 관점에서 유리한 추출용제, (d) 전자·전기재료에 대한 용해성 또는 분산성이 높고, 안전하며, 환경을 오염시키는 문제가 적은 전자·전기재료용의 용제, 및 (e) OPC(Organic Photo Conductor) 드럼으로부터 감광층을 박리하는 경우나, 접착제에 의해 지그(jig)에 접착된 반도체 재료 등을 접착제 및 지그로부터 박리하는 경우 등에 사용되는 박리제로 될 수 있는 용제를 제공하는 것을 제1 과제로 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 세정용제, 반응용제, 추출용제, 전자·전기재료용 용제 및 박리제 등으로서 유용한 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 공업적으로 유리하게 제조하는 방법을 제공하는 것을 제2 과제로 한다.

[0018] 본 발명자들은 시클로알킬 알킬 에테르 화합물이, (1) 적당한 비점을 가지며, 안전하게 취급할 수 있고, 대기 중에서 신속하게 분해하고, 오존층에 악영향을 미치지 않으며, 또한, 다수의 유기용제와 혼합하여 유지류, 왁스류, 천연수지 등에 대한 용해력이 우수한 것, (2) 사용후의 회수성이 우수하고, 또한 그리니르 반응 등의 유기 합성 화학반응에 사용된 경우, 목적물을 양호한 수율로 얻는 반응용제로 되는 것, (3) 추출작업효율 및 환경안전성의 면에서 우수한 추출용제로 되는 것, (4) 전자·전기재료에 대하여 우수한 용해력 또는 분산력을 가지며, 독성이 적으며, 환경을 오염시키는 문제가 적은 전자·전기재료용 용제로 되는 것, 및 (5) 감광제, 유기접착제, 감광성 레지스트, 유기절연재료에 대하여 우수한 용해력을 가지며, 독성이 적으며, 또한 환경을 오염시키는 문제가 적은 박리제로 되는 것을 발견하였다.

[0019] 또한, 본 발명자들은 지환식 올레핀으로서 시클로펜텐을, 알콜류로서 메탄올을 각각 사용하여, 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지 촉매의 존재하에 반응시키면, 목적으로 하는 시클로펜틸 메틸 에테르를 고선택율, 또한 고전환율로 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 그리고, 이러한 발견에 기초하여 더욱 검토를 진행하여 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

[0020] 그리하여, 본 발명에 의하면, 식(1): R^1-O-R^2 [식(1)에서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜틸기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥실기를 표시하고, R^2 는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다. 상기 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 할로겐원자 중 1종 이상이다.]으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법으로서, 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 충전한 칼럼 내에, 지환식 올레핀과 알콜류로 이루어지고, 지환식 올레핀과 알콜류의 비율이, 지환식 올레핀/알콜류의 몰비

로 1/3~20/1인 혼합물을, 기체상태로 유통시키는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0021] 본 발명에 있어서는, 상기 식(1)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물이 식(2): R^1-O-R^3 (식중, R^1 은 상기와 동일한 의미를 표시하며, R^3 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다.)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물인 것이 바람직하며, 식(3): R^4-O-R^3 (식중, R^4 는 시클로펜틸기를 표시하며, R^3 은 상기와 동일한 의미를 표시한다.)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0022] 또한, 지환식 올레핀과 알콜류로 이루어지고, 지환식 올레핀과 알콜류의 비율이, 지환식 올레핀/알콜류의 몰비로 1/3~20/1인 혼합물을, 기체상태로 유통시키는 방법은 하향 유통식 방식인 것이 보다 바람직하다.

[0023] 삭제

[0024] 삭제

[0025] 삭제

[0026] 삭제

[0027] 삭제

[0028] 삭제

[0029] 삭제

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] (실시형태)

[0031] 1) 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하여 이루어지는 용제

[0032] 본 발명의 용제는 상기 식(1), 바람직하게는 상기 식(2), 보다 바람직하게는 상기 식(3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물(이하, 간단히 「시클로알킬 알킬 에테르 화합물」이라고 말하는 경우가 있다.)의 1종 또는 2종 이상을 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0033] (A) 시클로알킬 알킬 에테르 화합물

[0034] 상기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 있어서, R^1 은 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜틸기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥실기를 표시한다.

[0035] 치환기로서는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 1~4의 알킬티오기, 할로겐원자 등이 예시된다. 이들 중에서도, 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하며, 메틸기 또는 에틸기가 특히 바람직하다.

[0036] R^1 의 구체예로서는, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기; 2-메틸-시클로펜틸기, 3-에틸-시클로헥실기, 3-sec-부틸-시클로펜틸기, 2-tert-부틸-시클로헥실기 등의 알킬시클로펜틸기 또는 알킬시클로헥실기; 3-에톡시-시클로펜틸기, 3-에톡시-시클로헥실기, 2-sec-부톡시-시클로펜틸기, 3-tert-부톡시-시클로헥실기 등의 알콕시시클로펜틸기 또는 알콕시시클로헥실기; 3-메틸티오-시클로펜틸기, 3-에틸티오-시클로헥실기, 2-sec-부틸티오-시클로펜틸기, 3-tert-부틸티오-시클로헥실기 등의 알킬티오시클로펜틸기 또는 알킬티오시클로헥실기; 2-클로로-시클로펜틸기,

3-클로로-시클로펜틸기, 2-브로모-시클로헥실기, 3-브로모-시클로헥실기 등의 할로겐화 시클로펜틸기 또는 할로겐화 시클로헥실기 등이 예시된다.

[0037] 상기 식(1)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 있어서, R^2 는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다.

[0038] R^2 의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~10의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8의 시클로알킬기; 메톡시메틸기, 1-메톡시에틸기, 2-에톡시-tert-부틸기, 2-에톡시-n-헥실기 등의 알콕시알킬기; 2-메톡시-시클로프로필기, 3-에톡시-시클로헥실기 등의 알콕시시클로알킬기; 메틸티오메틸기, 1-메틸티오에틸기, 2-메틸티오-tert-부틸기, 4-메틸티오-n-헥실기 등의 알킬티오알킬기; 2-메틸티오-시클로프로필기, 3-에틸티오-시클로헥실기 등의 알킬티오시클로알킬기; 클로로메틸기, 브로모메틸기, 1-클로로에틸기, 2-브로모-tert-부틸기, 2-클로로-n-헥실기 등의 할로겐화 알킬기; 2-클로로-시클로프로필기, 3-브로모-시클로헥실기 등의 할로겐화 시클로알킬기 등이 예시된다.

[0039] 상기 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 있어서, R^3 은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다.

[0040] R^3 의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~10의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8의 시클로알킬기 등이 예시된다.

[0041] 본 발명에 있어서, R^4 는 시클로펜틸기를 표시한다.

[0042] 본 발명에 있어서는, 상기 식(1)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물 중에서도, 세정효과, 환경에 대한 안전성, 반응선택성, 추출효과, 휘발성, 화학적 안정성, 제조비용 등의 관점에서, 상기 식(2)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물이 바람직하며, 상기 식(3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물이 보다 바람직하다.

[0043] 본 발명에 있어서는, 상기 식(3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물 중에서도, R^4 가 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 3~6의 시클로알킬기인 시클로알킬 알킬 에테르 화합물이 바람직하며, 시클로펜틸 메틸 에테르(이하, 「CPME」라고 약기함), 시클로펜틸에틸에테르 또는 디시클로펜틸에테르가 더욱 바람직하며, CPME가 특히 바람직하다.

[0044] (B) 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 제조방법

[0045] 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 대부분은 알려진 물질이며, 공지의 제법에 의해 제조할 수 있다.

[0046] 구체적으로는, (a) 염기의 존재하에, 상기 R^1 과 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜틸알콜(이하, 「시클로펜틸알콜류」라고 약기함) 또는 상기 R^1 과 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥실알콜(이하, 「시클로헥실알콜류」라고 약기함)에 알킬화제를 반응시키는 방법, (b) 고체산의 존재하에, 상기 R^1 과 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로펜텐(이하, 「시클로펜텐류」라고 약기함) 또는 상기 R^1 과 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 시클로헥센(이하, 「시클로헥센류」라고 약기함)을, 식: $R'OH$ (식중, R' 는 수소원자, 상기 R^2 와 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 상기 R^2 와 동일하게 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 표시한다.)으로 표시되는 화합물과 접촉시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다. 이들 중에서도, 경제성 및 다량의 염기의 소비를 필요로 하지 않는 (b)의 제조방법이 바람직하다.

[0047] 상기 (a)의 제법에 있어서 사용하는 알킬화제로서는, 예컨대, 할로겐화 알킬, 디알킬황산, 알킬술포네이트 등이 예시된다. 알킬화제의 사용량은 시클로펜틸알콜류 또는 시클로헥실알콜류 1몰에 대하여, 통상 0.9~10배몰, 바람직하게는 1.1~5.0배몰의 범위이다.

[0048] 알킬화 반응에 사용하는 염기로서는, 예컨대, 금속수소화물, 알칼리금속, 탄산염, 탄산수소염, 유기염기류 등이

예시된다. 염기의 사용량은 시클로펜틸알콜류 또는 시클로헥실알콜류 1몰에 대하여, 통상 1~10배몰, 바람직하게는 1~5배몰의 범위이다.

[0049] (a)의 방법은 용제를 사용하지 않거나 또는 비활성 용제 중에서 행할 수 있지만, 비활성 용제 중에서 행하는 것이 바람직하다. 사용되는 용제로서는 비양자성 극성 용제가 바람직하다.

[0050] 원료로 되는 시클로펜틸알콜류 및 시클로헥실알콜류는 시판품 또는 공지의 방법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0051] 알킬화반응은 비활성 용제에 소정량의 염기를 혼탁 또는 용해시켜, 거기에 시클로펜틸알콜류 또는 시클로헥실알콜류를 첨가하고, 알킬화제를 더 첨가하는 방법, 또는 시클로펜틸알콜류 또는 시클로헥실알콜류의 비활성 용제 용액에 소정량의 염기를 첨가하고, 이어서 소정량의 알킬화제를 첨가하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.

[0052] 이들 경우에 있어서는, 염기를 첨가한 후 알킬화제를 첨가하기 전에, 반응혼합물을 가열교반 등을 하여 시클로펜틸알콜류 또는 시클로헥실알콜류의 염을 형성시키는 것이 바람직하다. 반응은 통상 실온으로부터 사용되는 용제의 비점까지의 온도 범위에서 수 분 내지 수십 시간 걸쳐서 행해진다.

[0053] (b)의 제조방법에서는, 고체산의 존재하에 시클로펜텐류 또는 시클로헥센류(이하, 「시클로펜텐류(시클로헥센류)」라고 약기함)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 접촉시킨다.

[0054] 시클로펜텐류의 구체예로서는, 시클로펜텐, 1-메틸시클로펜텐, 3-메틸시클로펜텐, 1,3-디메틸시클로펜텐, 1-플루오로시클로펜텐, 1-페닐시클로펜텐 등이 예시된다. 또한, 시클로헥센류로서는, 시클로헥센, 1-메틸시클로헥센, 4-메틸시클로헥센, 1,3-디메틸시클로헥센, 1-플루오로시클로헥센, 4-클로로시클로헥센, 1-페닐시클로헥센, 4-페닐시클로헥센 등이 예시된다. 이들 중에서도, 시클로펜텐 또는 시클로헥센이 바람직하며, 시클로펜텐이 특히 바람직하다.

[0055] 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-메톡시에탄올, n-프로판올, 2-클로로-n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 3-메틸티오-n-부탄올, 2-브로모-n-부탄올, sec-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-펜tan올, n-헥산올, 시클로프로필알콜, 시클로펜틸알콜, 2-클로로시클로펜틸알콜, 시클로헥실알콜, 시클로헵탄올, 시클로옥탄올 등이 예시된다.

[0056] 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 사용량은 시클로펜텐류(시클로헥센류) 1몰에 대하여 0.002~11몰, 바람직하게는 0.02~7몰이다. 또한, 반응온도는 통상 50~200°C, 바람직하게는 80~180°C의 범위이다.

[0057] (b)의 제조방법에서 사용하는 고체산으로서는, 예컨대, 산성 이온교환수지나 결정성 고체산 등이 예시되지만, 산성 이온교환수지의 사용이 바람직하다.

[0058] 산성 이온교환수지는 미세한 삼차원 강목구조의 고분자 기체에 산성 이온교환기를 가지는 불용성이고 다공질 합성수지로 이루어지며, 일반적으로 양이온교환수지라 불리우는 것이다.

[0059] 산성 이온교환수지로서는 스티렌계 고분자 기체에 이온교환기로서 술폰산기를 가지는 강산성 양이온교환수지; 아크릴계나 메타크릴계의 고분자 기체에 이온교환기로서 아크릴산기 또는 메타크릴산기를 가지는 약산성 양이온교환수지 등이 예시된다. 또한, 산성 이온교환수지는 산성 이온교환수지의 기하학적 구조면에서의 분류로서 젤형, 다공질형, 고다공질형으로 대별할 수 있지만, 본 발명에 있어서는 어떠한 유형의 것도 사용할 수 있다.

[0060] 본 발명에 사용되는 산성 이온교환수지의 바람직한 구체예로서는, 스티렌계 강산성 양이온교환수지 젤형 DIAION SK1B, SK012, SK104, SK106, SK110, SK112, SK116(미츠비시 케미칼사 제품); 스티렌계 강산성 양이온교환수지 다공질형 PK208, PK212, PK216, PK220, PK228(미츠비시 케미칼사 제품); 스티렌계 강산성 양이온교환수지 고다공질형 HPK25(미츠비시 케미칼사 제품); 내열성 스티렌계 강산성 양이온교환수지 RCP145(미츠비시 케미칼사 제품); 아크릴산계 및 메타크릴산계 약산성 양이온교환수지 WK10, WK11, WK100, WT01S, WK40(미츠비시 케미칼사 제품); 술폰산계 양이온교환수지 UBK530, UBK550, UBK535, UBK555(미츠비시 케미칼사 제품); SPC계 스티렌계 산성 양이온교환수지 SPC108, SPC118(바이에르사 제품); 강산성 바이에르 카탈리스트 젤형 K1221, K1431, K1481, K1491(바이에르사 제품); 강산성 바이에르 카탈리스트 매크로다공질형 K2431, K2621, K2641(바이에르사 제품); 암버라이트(XE-284)(롬 앤드 하스사 제품), Amberlyst15(오르가노사 제품) 등이 예시된다.

[0061] 이들 중에서도, 입수 용이성 및 취급성 등의 관점에서, 이온교환기로서 술폰산기를 가지는 술폰산형 강산성 양이온교환수지의 사용이 바람직하며, 스티렌 또는 할로겐화 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 고분자 기본체로 하고, 이온교환기로서 술폰산기를 가지는 술폰산형 스티렌계 강산성 양이온교환수지의 사용이 보다 바람직하다.

- [0062] 산성 이온교환수지의 겉보기 밀도(g/L-R)는 통상 500~1000, 바람직하게는 600~900이다. 건조전의 수분 함유량은 통상 30~70중량%이다. 또한, 산성 이온교환수지의 평균입경은 특히 한정되지 않으며, 후술하는 부가반응의 반응관의 내경에 따라서 적절히 선택되지만, 수지 입자의 크기는 통상 0.02~10mm, 바람직하게는 0.5~2mm의 범위이다. 또한, 산성 이온교환수지는 통상 양자형으로 사용되고, 통상 재생처리를 행함으로써 반복하여 사용할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 있어서는 이들 산성 이온교환수지 중에서도, 수분 함유량이 5중량% 이하, 바람직하게는 3중량% 이하, 특히 바람직하게는 2중량% 이하인 산성 이온교환수지를 사용하는 것이 바람직하다. 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 반응촉매로서 사용함으로써, 높은 선택율 및 전환율로 목적으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 얻을 수 있다.
- [0064] 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 얻는데는, 사용전에 미리 건조시켜 수분을 제거하면 좋다. 산성 이온교환수지를 건조하는 방법은, 건조하여 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지가 얻어지는 방법이라면 특히 제약되지 않는다.
- [0065] 건조하는 방법으로서는 통상의 가열탈수조작을 채용할 수 있다. 가열탈수조작으로서는, 예컨대, (i) 통상의 건조기내에 산성 이온교환수지를 수용하여, 50~120°C, 바람직하게는 80~100°C에서 수분 내지 수 시간 가열하는 방법; (ii) 산성 이온교환수지를 비활성 기체 유통 조건하에, 소정 온도(실온~100°C 정도)에서 수분 내지 수 시간 가열 건조하는 방법; 및 (iii) 상기 (i)와 (ii)의 방법의 조합 등이 예시된다.
- [0066] 후자의 방법에서 사용되는 비활성 기체로서는, 예컨대, 공기, 질소, 아르곤, 헬륨, 수소, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 등이 예시된다. 또한, 비활성 기체의 유통 속도는 특히 한정되지 않지만, 가열온도에서의 기체 체적환산으로 장치내 공간속도로서, 통상 0.01~100 vol/Hr · vol이다.
- [0067] 또한, 수분 함유량이 5중량% 이하인 산성 이온교환수지를 사용하는 경우에는, 상기 시클로펜텐류(시클로헥센류) 이외의 다른 지환식 올레핀과, 식:R'OH로 표시되는 화합물을 접촉시켜, 대응하는 에테르 화합물을 제조할 수도 있다.
- [0068] 다른 지환식 올레핀으로서는 지방족계 탄소수 3~20의 단환 또는 다환 골격을 가지며, 또한, 이들 환 골격 중에 적어도 1 이상의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 화합물(시클로펜텐류 및 시클로헥센류를 제외함)이 예시된다. 또한, 이들 환 골격에 알킬기, 아릴기, 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 알콕시기, 술폰기, 시아노기 등의 치환기를 가지는 지환식 올레핀도 사용할 수 있다. 다른 지환식 올레핀으로서는, 예컨대, 시클로헵텐, 1-메틸시클로헵텐, 1-페닐시클로헵텐 등의 7원환 화합물; 시클로옥тен, 1-메틸시클로옥тен, 1-페닐시클로옥тен 등의 8원환 화합물 등이 예시된다.
- [0069] 산성 이온교환수지의 존재하에, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH를 접촉시키는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH의 혼합물(이하, 「혼합물」이라고 함)에 산성 이온교환수지를 첨가하여 교반하는 방법(일괄식; batch type)이나, 산성 이온교환수지를 칼럼내에 충전하고, 이 칼럼(이하, 「반응칼럼」이라고 함) 중에 혼합물을 유통시키는 방법(유통식; flow type) 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 작업효율 및 연속적으로 반응생성물의 정제를 행할 수 있는 관점에서, 유통식을 채용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 상기 혼합물을 정제하는 데는, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 소정 비율로 혼합하면 좋다. 이 경우, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 혼합액을 미리 제조하여 두고, 그것을 탱크에 저장하고, 이 탱크로부터 반응칼럼으로 기체상태 또는 액체상태로 이송할 수도 있고, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 별도의 탱크에 저장하여 두고, 거기로부터 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 별도로 액 이송하고, 반응칼럼 내에 이송되기 직전에 양자를 혼합할 수도 있다. 얻어지는 혼합물의 수분 함유량은 보다 효율적으로 목적물을 얻기 위해서는 적은 편이 바람직하지만, 바람직하게는 1중량% 이하, 특히 바람직하게는 500ppm 이하이다.
- [0071] 일괄식을 채용하는 경우에는, 반응기에 산성 이온교환수지, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 소정량 첨가하여, 소정 온도, 소정 압력에서 반응혼합물을 교반한다. 이 경우의 산성 이온교환수지의 사용량은, 통상 시클로펜텐류(시클로헥센류) 100중량부에 대하여, 0.01~200중량부, 바람직하게는 0.1~150중량부, 보다 바람직하게는 1~100중량부의 범위이다.
- [0072] 일괄식의 경우, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 사용 비율은 특히 제약되지 않

지만, 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 과잉으로 사용하는 것이 바람직하다. 일괄식의 경우에는, 혼합물이 가열되어 있는 시간이 길게 되기 때문에, 시클로펜텐류(시클로헥센류)를 과잉 상태로 반응시키면, 시클로펜텐류(시클로헥센류)의 중합물이 생성할 우려가 있기 때문이다. 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 사용 비율은 [(시클로펜텐류(시클로헥센류))/(식:R'OH으로 표시되는 화합물)]의 몰비로, 통상 1/1 ~ 1/50, 바람직하게는 1/1 ~ 1/30, 보다 바람직하게는 1/1 ~ 1/20이다.

[0073] 유통식을 채용하는 경우에는, 혼합물을 반응칼럼 중에 유통시킨다. 이 경우, 사용하는 칼럼은 가열장치를 갖는 것을 사용하고, 소정 온도(반응 온도)로 가열한 반응칼럼 중에 혼합물을 유통시킨다. 또한, 혼합물은 액체상태로 유통시킬 수도 있고, 기체상태로 유통시킬 수도 있지만, 목적물을 보다 고선택율 및 고전환율로 얻기 위해서는 기체상태로 유통시키는 것이 바람직하다.

[0074] 혼합물을 기체상태로 반응칼럼 중에 유통시키는 경우에는, 기상-고상 반응이 진행한다. 이 반응을 실시하는 방법으로서는, 예컨대, 도 1의 (a)에 나타내는 바와 같이, 혼합액의 저장탱크(1a)로부터 혼합액을 액 이송하고, 가열·기화장치(2a)에 의해 혼합액을 기체상태로 하여, 기체상태로 반응칼럼(3a)으로 이송하는 방법이 예시된다. 복수의 반응칼럼을 사용하는 경우에는, 반응칼럼 뿐만 아니라, 반응칼럼 사이를 연결하는 연결관도 소정 온도로 보온하여 두는 것이 바람직하다.

[0075] 유통식에 의해 실시하는 보다 구체적인 방법으로서는, 예컨대, 도 1의 (a)에 나타내는 바와 같이, 산성 이온교환수지를 충전한 반응칼럼(3a)을 단독으로 사용하는 방법, 도 1의 (b)에 나타내는 바와 같이, 복수의 산성 이온교환수지를 충전한 복수의 반응칼럼(3b, 3c)을 직렬로 연결시켜 반응을 행하는 방법, 도 1의 (c)에 나타내는 바와 같이, 복수의 반응칼럼(3d, 3e, 3f)을 직렬과 병렬로 연결하여 반응을 행하는 방법 등이 예시된다. 복수의 반응칼럼을 조합시키는 경우에는, 시클로펜텐류[(시클로헥센류) 또는 식:R'OH으로 표시되는 화합물]의 전환율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0076] 사용되는 칼럼의 크기는 특히 한정되지 않으며, 반응 규모에 따라서 다양한 크기의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 복수의 반응칼럼을 조합시켜 사용하는 경우에는, 각각의 칼럼에 충전하는 산성 이온교환수지는 동일하여도, 다른 종류의 것이어도 좋다.

[0077] 또한, 혼합물을 산성 이온교환수지를 충전한 반응칼럼 내를 유통시키는 방법으로서는, 도 1의 (b)에 나타내는 바와 같이, 반응칼럼(3b, 3c)의 상부로부터 혼합물을 유통시키는 하향 유통식이어도, 도 2에 나타내는 바와 같이, 반응칼럼(3b, 3c)의 하부측으로부터 혼합물을 유통시키는 상향 유통식이어도 좋다. 보다 높은 전환율 및 선택율로 목적물이 얻어지는 관점에서, 하향 유통식 방식이 바람직하다.

[0078] 혼합물이 반응칼럼 중을 통과할 때의 압력은, 통상 상압으로부터 30MPa, 보다 바람직하게는 상압으로부터 10MPa, 보다 바람직하게는 상압으로부터 5MPa의 범위이다. 또한, 유통식을 채용하는 경우에 있어서의 혼합물의 공간속도는 혼합물이 액상인 경우(LHSV)는, 통상 $0.01\sim100\text{hr}^{-1}$, 바람직하게는 $0.1\sim20\text{hr}^{-1}$ 의 범위이고, 혼합물이 기상인 경우(GHSV)는, 통상 $0.01\sim40,000\text{hr}^{-1}$, 바람직하게는 $0.1\sim8000\text{hr}^{-1}$ 의 범위이다. 또한, 복수의 반응칼럼을 사용하는 경우에는 반응 온도, 유통 속도 등을 반응칼럼마다 변화시킬 수 있다.

[0079] 유통식의 경우, 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 사용 비율은 특히 제약되지 않지만, 시클로펜텐류(시클로헥센류)를 과잉으로 사용하는 것이 바람직하다. 유통식의 경우는, 혼합물이 가열되어 있는 시간이 짧으므로, 시클로펜텐류(시클로헥센류)가 중합하는 것이 없는 한편, 식:R'OH으로 표시되는 화합물을 과잉으로 사용하면, 디알킬에테르의 부생량이 증대하기 때문이다. 시클로펜텐류(시클로헥센류)와 식:R'OH으로 표시되는 화합물의 사용 비율은, [시클로펜텐류(시클로헥센류)]/(식:R'OH으로 표시되는 화합물)의 몰비로, 통상 1/3~20/1, 바람직하게는 1/3~10/1, 보다 바람직하게는 1/3~5/1, 더욱 바람직하게는 1/3~3/1이다.

[0080] 반응 종료후는, 반응액을 용매 추출, 증류 등의 통상의 분리·정제방법에 의해, 목적으로 하는 시클로알킬 알킬에테르 화합물을 단리할 수 있다. 증류는 복수회 행하여도 좋다.

[0081] 증류장치로서는, 예컨대, 정류탑을 갖는 연속 정류장치 등의 공지의 증류장치를 사용할 수 있다. 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 산성 이온교환수지를 충전한 반응칼럼(3g) 중에 혼합액을 유통시킨 후, 얻어진 반응액을 반응칼럼(3h) 중에 통과시켜, 예컨대, 라시히 링(Rashich ring)을 충전한 증류장치(4)에 의해 연속적으로 증류할 수 있다. 이 방법에 의하면, 미반응 지환식 올레핀 및 알콜류는 배관(5)에 의해 반응칼럼(3g)으로 복귀하여, 재차 반응에 제공할 수 있어, 보다 높은 전환율로 목적물을 얻을 수 있다.

[0082] 상기 (b)의 제조방법에 있어서는, 고체산으로서 결정성 고체산을 사용할 수도 있다. 결정성 고체산은 규소, 인,

알루미늄 산화물 등이 규칙성을 가지는 특정한 화학구조단위 및 형상단위를 구성하고 있는 무기 산성 물질군의 총칭이며, 천연 또는 합성 제올라이트 등이 이것에 속한다.

[0083] 결정성 고체산으로서는, 산성 또는 중성 제올라이트가 바람직하고, 이들은 혼합하여 사용할 수도 있다. 이러한 제올라이트로서는, 예컨대, H-ZSM-5, Na-ZSM-5 등으로 대표되는 ZSM계 제올라이트, Na-Y형 제올라이트, H-Y형 제올라이트, K-Y형 제올라이트, Na-X형 제올라이트, 13X형 제올라이트 등의 파우자사이트(faujasite), H-몰데나이트, Na-몰데나이트, 분자체(molecular sieve) 3A, 분자체 4A, 분자체 5A, 봉소, 철, 갈륨, 티탄, 동, 은 등의 헤테로 원자를 함유하는 메탈로알루미노실리케이트나 메탈로실리케이트 등이 예시된다. 또한, 인산 골격을 가지는 Si 치환 인산 알루미늄 제올라이트(SAPO)도 사용 가능하다. 이들은 시판되는 것을 사용하여도 좋으며, 공자의 방법으로 제조하여 사용하여도 좋다.

[0084] 제올라이트로서는, 통상 그 양이온종이 양자형인 것을 사용하지만, 이것이 Mg, Ca, Sr 등의 알칼리토류금속, La, Ce 등의 희토류원소, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt 등의 주기율표 제8~10족 원소 중 적어도 1종의 양이온종으로 교환된 것, 또는 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Th 등을 함유시킨 것도 사용할 수 있다.

[0085] 사용되는 제올라이트는 제조하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 분자크기에 따라, 여러가지의 것을 적절히 선택할 수 있다. 그 중에서도, 분자체 3A, 분자체 4A, 분자체 5A, H-몰데나이트, Na-몰데나이트, ZSM-5 등이 바람직하며, H-몰데나이트, Na-몰데나이트, ZSM-5 등이 보다 바람직하며, 펜타실 구조를 가지는 H형 제올라이트가 더욱 바람직하며, ZSM계 제올라이트가 특히 바람직하다. 사용되는 제올라이트의 세공경은 통상 2~12Å이고, 바람직하게는 2~10Å이다. 제올라이트의 조성은 특히 한정되지 않지만, 실리카/알루미나의 몰비가 10 이상인 것이 바람직하며, 20 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0086] 또한, 결정성 고체산의 형상은 특히 한정되지 않으며, 분말, 입자형상, 성형체 모두 사용할 수 있다. 분말인 것은 일차 입자의 입경이 1μm이하인 것이 바람직하며, 이들 일차 입자는 단독으로 존재하고 있어도 이차 응집하고 있어도 좋다. 입상물 및 성형체의 외관 형상으로서는 구 형상, 원반 형상, 원주 형상, 원통 형상 등이 예시된다. 이들 평균 입경은 특히 한정되지 않으며, 적절히 선택하면 좋지만, 통상 1~40mm, 바람직하게는 2~20mm의 범위이다. 비표면적도 특히 한정되지 않으며, 통상 1~100m²/g의 범위에서 적절히 선택할 수 있다.

[0087] 결정성 고체산의 사용량은 시클로펜텐산(시클로헥센류) 100중량부에 대하여, 통상 0.001~200중량부, 바람직하게는 0.1~200중량부, 보다 바람직하게는 1.0~150중량부의 범위이다.

[0088] 결정성 고체산을 사용하는 방법은 유동상식(流動床式), 회분식, 고정상 유통식(固定床流通式) 등의 공업적으로 통상 사용되는 반응장치에 의해 행할 수 있다. 회분식의 경우, 반응장치내의 교반방법은 특별히 제한되지 않으며, 진동식, 회전식 등의 공자의 교반기를 사용할 수 있다. 또한, 그 진동수, 회전수, 교반강도 등도 적절히 설정할 수 있다. 고정상 유통식의 경우, 촉매는 추출 또는 압축 등에 의해 성형한 것이 바람직하게 사용된다. 또한, LHSV(Liquid Hourly Space Velocity)는 통상 0.1~5.0hr⁻¹, 바람직하게는 0.5~3.0hr⁻¹이다.

[0089] (b)의 제조방법은 용매를 사용하지 않고 행할 수도 있고, 원료의 시클로펜텐류 또는 시클로헥센류를 용해하고, 물과 혼합하지 않는 비활성 용매로 회석하여 행할 수도 있다.

[0090] 사용되는 용매로서는, 예컨대, n-부탄, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 포화탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 아니솔, 쿠멘, 니트로벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 시클로펜탄, 알킬치환 시클로펜탄류, 알콕시치환 시클로펜탄류, 니트로치환 시클로펜탄류, 시클로헥산, 알킬치환시클로헥산류, 알콕시치환 시클로헥산류, 니트로치환 시클로헥산류, 시클로옥탄, 알킬치환 시클로옥탄류, 알콕시치환 시클로옥탄류, 니트로치환 시클로옥탄류 등의 지환식 포화 탄화수소류; 질소, 아르곤, 공기, 헬륨 등이 예시된다. 상기 회석제의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 반응을 저해하지 않는 범위에서 임의의 양을 선택할 수 있다. 용매의 사용량은 통상 반응액 총량의 10~90 용량%, 바람직하게는 20~80 용량%이다.

[0091] (C) 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하여 이루어지는 용제

[0092] 본 발명의 용제는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물 중 적어도 1종을 함유하여 이루어진다. 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 함유량은 본 발명의 용제 전체에 대하여, 통상 30중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상이다.

[0093] 본 발명의 용제는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 첨가하여, 다른 액상 유기화합물의 1종 또는 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다. 다른 액상 유기화합물로서는, 예컨대, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 등의 지환식 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌

등의 방향족 탄화수소류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 가르비톨 등의 알콜류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라하이드로포란, 모노글림, 디글림, 1,2-디메톡시에탄, 디옥산 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 3-펜타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤류; 포름산에스테르, 초산에스테르 등의 에스테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세토아미드, 헥사메틸인산트리아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 니트로벤젠 등의 그외 유기질소화합물류; 디메틸솔포시드, 술포란 등의 유기 황화합물류; 테트라메틸실란, 테트라에틸실란, 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 헥사메틸디실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산 등의 유기규소 화합물류; 디시클로[2,2,1]-헵탄, 디시클로[2,2,2]옥탄, 피난, 디히드로시클로펜타디엔, 테트라하이드로디시클로펜타디엔 등의 환상 탄화수소; 리모넨, α-페넨, β-페넨, 디펜텐 등의 테르펜계 탄화수소류 등이 예시된다.

[0094] 그외 액상 유기화합물의 함유량은 본 발명의 용제 전체에 대하여, 통상 30중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 보다 바람직하게는 5중량% 이하이다.

[0095] 본 발명의 용제 중의 수분 함유량은 100ppm 이하인 것이 바람직하며, 60ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 30ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 용제 중의 수분 함유량이 100ppm을 초과하면, 본 발명의 용제를 유기금속을 사용하는 반응의 반응용제로서 사용하는 경우에, 목적으로 하는 반응이 충분한 수율로 진행하지 않는 경우가 있다. 예컨대, 그리냐르 반응에 있어서는, 반응계내에 식:RaMgXa(식중, Ra는 알킬기 등을 표시하고, Xa는 할로겐원자를 표시한다.)으로 표시되는 그리냐르 시약을 생성시켜 반응을 행하지만, 수분이 많으면, 이 그리냐르 시약이 충분한 수율로 생성하지 않는다. 또한, 생성한 그리냐르 시약은 물과 용이하게 반응하기 때문에, 적어도 용제 중에 잔존하는 수분과 당량의 그리냐르 시약은 물과의 반응에 의해 소비되어 버려서, 반응 수율이 저하된다.

[0096] 본 발명의 용제의 수분 함유량을 100ppm 이하로 하는 방법으로서는, 예컨대, 미건조의 본 발명의 용제를 탈수제와 접촉시키는 방법이 예시된다.

[0097] 사용되는 탈수제로서는, 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 대하여 안정한 것이면 특히 제약되지 않으며, 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 분자체(이하, 「MS」라고 약기함), 활성 알루미나, 실리카겔 등의 흡착성 다공질 물질이나, 무수황산마그네슘, 무수황산나트륨, 염화칼슘 등의 중성 또는 중성에 가까운 흡수성 염이 바람직하다. 그 중에서도, 단시간에 효율적으로 탈수할 수 있는, MS, 염화칼슘, 무수황산마그네슘이 바람직하며, MS가 특히 바람직하다.

[0098] 종래로부터 사용되고 있는 그리냐르 반응용 용제의 대표적인 것으로서, 테트라하이드로포란(THF)이 알려져 있다. 본 발명자들이 검토한 바, THF를 공업적 규모로 MS 등의 탈수제와 접촉시켜 탈수하고자 하여도, THF의 수분 함유량을 250ppm 이하로 하는 것은 곤란하였다. 이것에 비해, 본 발명의 용제의 경우에는, MS 등의 탈수제와 접촉시킴으로써, 용이하게 수분 함유량을 30ppm 이하로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 용제를 그리냐르 반응이나 유기금속 반응의 반응용 용제로서 사용할 경우에는, THF와 비교해서 높은 반응수율을 달성할 수 있다.

[0099] 본 발명의 용제와 탈수제를 접촉시키는 방법은 특히 한정되지 않는다. 예컨대, MS 등의 탈수제를 칼럼에 충전하여, 본 발명의 용제를 통과시키는 유통식이어도, 교반기가 설치된 용기에 본 발명의 용제 및 탈수제를 넣고, 교반함으로써 접촉시키는 회분식이어도 좋다. 본 발명의 용제 중의 수분 함유량은, 칼-피셔 전량 적정법(Karl-Fischer coulometric titration)에 의해 구할 수 있다.

[0100] 본 발명의 용제는 산화방지제를 함유하는 것이 바람직하다. 산화방지제를 함유함으로써, 장기간 보존하거나, 반복하여 증류 회수하여도, 용제 중의 과산화물량을 100ppm 이하로 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 용제를 세정용 용제로서 사용하는 데는, 세정효과를 높이기 위해 통상 90°C 이상의 고온하에서 장시간 계속 사용하거나, 반복하여 증류회수를 행하지만, 산화방지제를 첨가하여 둘로써, 세정용제 중의 과산화물이 증가하는 것을 방지할 수 있다. 즉, 시클로알킬 알킬 에테르 화합물 중 적어도 1종 및 산화방지제를 조합시킴으로써, 높은 세정 성능을 가지며, 또한 안정성이 우수한 세정용 용제를 얻을 수 있다.

[0101] 산화방지제의 함유량은 사용조건 등에 따라 다르며, 광범위하게 변화시키는 것이 가능하지만, 안정성, 세정력, 경제성 등을 고려하면, 본 발명의 용제 전체에 대하여 0.0005~5중량%인 것이 바람직하다.

[0102] 사용되는 산화방지제로서는 폐놀류, 방향족 아민, 아인산에스테르 등이 예시되지만, 산화방지 성능 및 경제성의 관점에서, 폐놀류가 바람직하다.

[0103] 폐놀류로서는, 본 발명의 용제의 가열, 오염, 증류회수 등에 있어서의 고온사용시의 열화를 방지하기 위해 필요

한 성분이며, 상기 용제에 악영향을 미치지 않으며, 과산화물의 생성을 억제할 수 있는 것이 선택된다.

[0104] 페놀류의 구체예로서는, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 티몰(thymol), 피로카테킨, 4-메톡시페놀, 갈산 n-프로필, 2-t-부틸히드로퀴논 등이 예시된다. 이들 중에서도, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸이 특히 바람직하다.

[0105] 또한, 본 발명의 용제에는, 시클로알킬 알킬 에테르 화합물, 상기 이외에 액상 유기화합물 이외에 다른 성분을 더 함유시켜도 좋다. 다른 성분은 세정용제, 반응용제, 추출용제, 전자·전기재료의 용제 등 사용하는 용도에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0106] (D) 세정용 용제

[0107] 상기 식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은, 기계유, 절삭유, 로진, 왁스류, 고급 지방산 등의 광범위한 종류의 유기화합물의 용해력이 우수하다. 따라서, 본 발명의 용제는 유지, 수지, 도료, 래커, 니스 등의 세정용 용제로서 유용하다. 본 발명의 세정용 용제 중의 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 함유량은 통상 70중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상, 보다 바람직하게는 95중량% 이상이다.

[0108] 본 발명의 용제가 세정용 용제인 경우에는, 상기 이외에 성분으로서 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양쪽이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 녹 방지제, 연마제 등을 첨가할 수 있다. 다른 성분의 배합량은 세정용 용제 전체에 대하여, 통상 0~30중량%의 범위이다.

[0109] 본 발명의 세정용 용제는 정밀기계공업, 자동차공업, 항공기계공업, 중기계공업, 금속가공공업, 금속조립공업, 철강업, 비철공업, 강관공업, 열처리공업, 도금공업, 야금공업, 광학기계공업, 사무기계공업, 전자공업, 전기공업, 플라스틱공업, 유리공업, 세라믹스공업, 인쇄공업, 섬유산업, 클리닝업 등의 분야에 있어서의 금속제, 세라믹제, 유리제, 플라스틱제, 엘라스토머제, 섬유제 등의 모든 물품의 세정용 용제로서 유용하다.

[0110] 본 발명의 세정용 용제에 의해 세정할 수 있는 물품의 구체예로서는, 범퍼, 기어, 미션 부품, 라디에이터 부품 등의 자동차부품; 전산기 및 그 주변기기, 가전기기, 통신기기, OA기기, 그외 전자용용기기 등에 사용되는 프린트 배선기판, IC부품, 리드 프레임, 저항기, 레레이 등의 접점부재에 사용되는 후프재, 모터 부품, 콘덴서, 액정표시기, 자기기록부품, 규소웨이퍼나 세라믹웨이퍼 등의 반도체 재료, 수정발진자 등의 전기왜곡용 부품, 광전변환부품, 브러시, 로터, 판매기 등의 발권용 부품, 판매기나 현금자동지급기 등의 화폐검사용 부품 등의 전자·전기부품; 초경 칩(super-hard chip), 베어링, 기어, 엔지니어링 플라스틱제 기어, 시계부품, 카메라부품, 광학렌즈 등의 정밀기계부품; 프린터, 프린터 블레이드, 인쇄 롤, 압연기계, 건설기계, 대형중기부품 등의 대형기계부품; 카메라나 자동차 등의 정밀수지 가공품; 식기, 금구, 공구, 안경 프레임, 시계 벨트 등의 생활용품; 섬유제품(열룩 제거제, 원면의 탈지, 부착된 기름때나 단백질의 제거·클리닝); 드라이에칭장치, 상압 CVD(Chemical Vapor Deposition)장치, 감압 CVD장치, 플라즈마 CVD 장치, 광 CVD장치, 드라이에칭장치, 플라즈마에칭장치, RIE(Reactive Ion Etching)장치 등의 전자기기 등의 제조장치(부착된 수지성분이나 기름때의 제거·클리닝) 등의 다양한 예가 예시된다.

[0111] 또한, 본 발명의 세정용 용제에 의해 세정 제거 가능한 오염물질은 특히 한정되지 않는다. 예컨대, 절삭유, 수용성 절삭유, 담금질유, 열처리유, 압연유, 연신유, 윤활유, 녹 방지유, 단조(鍛造)유, 기계유, 공작유, 가공유, 프레스 가공유, 편침유, 패턴컷아웃오일(pattern cutout oil), 드로잉유, 조립유, 라인풀링오일(line pulling oil), 극압첨가제를 함유하는 오일, 합성유(규소계, 글리콜계, 에스테르계) 등의 오일류, 그리스(grease)류, 왁스류, 도료, 잉크, 고무, 니스, 코팅제, 연마제, 접착제, 접착용 용제, 표면박리제, 유지류, 성형시의 이형제, 아스팔트 피치, 손때, 지문, 단백질, 납땜후의 플럭스(flux), 레지스트, 레지스트의 반사방지막, 광학렌즈의 보호막, OPC(Organic Photo Conductor) 드럼 감광제, 감광성 수지(감광성레지스트 등), 마스킹제(masking agent), 컴파운드, 계면활성제, 솔더 페이스트(solder paste), 절삭 쓰레기, 절삭가루, 렌즈 피치(렌즈 연마제), 금속가루, 금속 연마제, 윤활제, 각종 수지(멜라민 수지, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 에폭시 수지, 로진 수지), 가공 쓰레기, 거친 숫돌(burr), 수지가루, 무기물 가루, 종이가루, 퍼프 가루, 입자, 이온성 열룩, 먼지, 수분 등이 예시된다.

[0112] 본 발명의 세정용 용제는, 예컨대, 침지법, 초음파 세정법, 요동법, 스프레이법, 샤워법, 증기 세정법, 손으로 닦음 등 각종 세정방법에서 사용할 수 있고, 또한 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 이들 세정처리에 있어서는, 필요에 따라서 교반, 진동, 브러싱 등의 물리적 수단을 병용할 수 있다.

[0113] (E) 반응용 용제

[0114] 상기 식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은 광범위한 화학물질이나 이온성 물질

에 대하여 우수한 용해력을 가지며, 또한, 여러가지 반응성 물질에 대하여 넓은 온도범위에 있어서 화학적으로 안정하다. 따라서, 본 발명의 용제는 여러가지 반응에 있어서의 반응용 용제로서 유용하다.

[0115] 본 발명의 반응용 용제 중의 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 함유량은 통상 30중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상이다.

[0116] 본 발명의 용제가 반응용 용제인 경우, 상기 이외에 액상 유기화합물로서, 예컨대, 지방족 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 지환식 탄화수소류, 에테르류, 니트릴류, 아미드류 등을 첨가할 수 있다. 상기 이외에 액상 유기화합물의 함유량은 본 발명의 용제 전체에 대하여, 통상 30중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 보다 바람직하게는 5중량% 이하이다.

[0117] 본 발명의 반응용 용제를 사용할 수 있는 반응은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 반응용 용제가 에테르 화합물의 1종인 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하기 때문에, 디에틸에테르나 테트라히드로푸란 등의 그외 에테르계 용제를 반응용 용제로서 사용하는 반응에 사용하는 것이 바람직하다.

[0118] 이러한 반응으로서는, 예컨대, 음이온중합, 양이온중합, 라디칼중합 등의 각종 중합반응, (코)올리고머화, 산화반응, 환원반응, 친핵 치환반응, 친전자 치환반응, 전위반응, 부가반응, 이탈반응, 부가이탈반응, 삽입반응, 이성화반응, 분해반응, 가용매 분해반응, 커플링반응, 메타세시스반응(metathesis reaction), 카르벤반응(carbene reaction), 축합반응, 비대칭 합성반응, 폐리 환상 반응(percyclic reaction), 광화학반응, 전기화학반응, 라디칼반응, 개환 반응, 폐환 반응, 개열반응(cleavage reaction), 수소화반응, 에스테르화반응, 할로겐화반응, 카르보닐화반응, 혜테로환 합성반응, 탈수반응, 수화반응, 천이원소 또는 전형원소의 유기금속을 사용하는 반응, 금속촉매(금속착체)를 사용하는 화학반응, 희토류를 사용하는 반응 등이 예시된다.

[0119] 이들 중에서도, 본 발명의 반응용 용제는 그리냐르 반응 시약, 유기리튬류, 리튬아미드류, 알칼리금속, 알칼리토류금속, 금속 수소화물, 알칼리금속 수산화물, 알칼리토류금속 수산화물, 알칼리금속 탄산염, 알칼리토류금속 탄산염, 알칼리금속 탄산수소염, 알칼리토류금속 탄산수소염, 금속알콕시드류, 피리딘, 트리에틸아민 등의 유기염기류, 유기알루미늄 화합물, 유기주석 화합물 등의 유기금속류 등을 사용하는 반응의 반응용 용제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0120] 이들 중에서도, 본 발명의 반응용 용제는 메틸마그네슘브로미드, 메틸마그네슘브로미드, 에틸마그네슘브로미드, 에틸마그네슘요오드, 이소프로필마그네슘브로미드, 시클로펜틸마그네슘브로미드, 시클로헥실마그네슘브로미드, 페닐마그네슘브로미드, 페닐마그네슘요오드, 2,4,6-트리메틸페닐마그네슘브로미드, 2,4,6-트리메틸페닐마그네슘요오드 등의 그리냐르 반응제; 메틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, 페닐리튬 등의 유기리튬류; 리튬디이소프로필아미드, 리튬헥사메틸디실라지도 등의 리튬아미드류; 수소화리튬, 수소화나트륨, 수소화칼슘, 리튬알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 금속 수소화물 등을 친핵제로서 사용하는 반응의 반응용 용제로서 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0121] 본 발명의 반응용 용제는 식:RbMgXb으로 표시되는 그리냐르 시약과 식:RcCHO으로 표시되는 알데히드류를 반응시켜, 식:(Rb)(Rc)CHOH으로 표시되는 2급 알콜을 얻는 반응, 및 식:RbMgXb으로 표시되는 그리냐르 시약과 식:RdReC(=O)으로 표시되는 케톤화합물을 반응시켜, 식:(Rb)(Rd)(Re)COH으로 표시되는 3급 알콜을 얻는 반응의 반응용제로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0122] 상기 식중, Rb, Rc, Rd 및 Re는 각각 독립적으로 탄화수소기를 표시한다. 또한, Rd와 Re는 함께 결합하여, 탄소수 3~8의 탄소환을 형성하여도 좋으며, 상기 탄소환은 산소원자, 황원자 또는 질소원자 등의 혜테로원자를 함유하고 있어도 좋다.

[0123] 상기 탄화수소기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등이 예시된다. 탄화수소기에 함유되는 탄소원자의 수에 특별히 제한은 없으며, 통상 1~30, 바람직하게는 1~20이다. 여기서, 알킬기로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 이소펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-데실기 등의 쇄상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 환상 알킬기 등이 예시된다. 알케닐기로서는, 예컨대, 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 부타디에닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1,3-펜타디에닐기, 2,4-펜타디에닐기 등이 예시된다. 알키닐기로서는, 예컨대, 에티닐기, 프로파르길기, 2-부티닐기 등이 예시된다. 아릴기로서는, 예컨대, 페닐기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 5-피리딜기, 2-푸릴기, 3-푸릴기, 2-티에닐기, 3-티에닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등이 예시된다.

- [0124] 이를 탄화수소기는 임의의 위치에, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬су포닐기, 디알킬아미노기, 디알킬су파모일기, 디알킬포스포릴기 등의 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 또한, 복수의 치환기를 가지는 경우, 치환기는 동일하여도 상이하여도 좋다.
- [0125] 또한, Xb는 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등의 할로겐원자를 표시한다.
- [0126] 본 발명의 반응용 용제의 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 사용하는 반응물질의 합계량 1중량부에 대하여, 통상 0.001~1000중량부, 바람직하게는 0.01~100중량부의 범위이다. 본 발명의 반응용 용제를 사용하는 반응은, 통상 -100°C에서부터 본 발명의 용제의 비점까지의 온도범위에서 행해진다.
- [0127] 본 발명의 반응용 용제는 반응 선택성이 우수하다. 예컨대, THF 등의 다른 에테르계 용제를 사용하여, 그린나르시약과 쉽게 에놀화되는 케톤을 반응시키면, 케톤의 자기 알돌 반응이 우선하지만, 본 발명의 반응용 용제를 사용함으로써, 목적으로 하는 알콜을 충분한 수율로 얻을 수 있다.
- [0128] 또한, 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은 물과 거의 상용하지 않는 성질을 가진다. 이것은 물과 공비혼합물을 형성하지만, 분리성이 좋으므로, 물과 분리하는 것이 용이하다. 따라서, 본 발명의 반응용 용제를 사용하여 반응을 행한 후, 반응용 용제를 반응액으로부터 용이하고 또한 효율적으로 회수할 수 있다. 예컨대, 본 발명의 반응용 용제를 사용한 반응액에, 물(또는 산 수용액)을 첨가하여 반응을 정지시킨 후, 반응액을 물층과 유기층으로 분리하고, 유기층으로부터 반응용 용제를 제거한 후, 잔류물을 중류법이나 칼럼크로마토그래피법 등의 공지의 정제법에 의해 정제함으로써, 용이하게 목적물을 단리할 수 있다.
- [0129] 또한, 본 발명의 반응용 용제는 적당한 비점을 가지므로, 반응처리액으로부터 효율적으로 회수할 수 있다. 회수한 반응용 용제는 필요에 따라서 정제를 행함으로써, 재차 반응용 용제로서 사용할 수 있다.
- [0130] (F) 추출용제
- [0131] 상기 식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은, 광범위한 화학물질에 대하여 우수한 용해력을 가지며, 또한 여러가지 반응성 물질에 대하여 화학적으로 안정하다. 따라서, 본 발명의 용제는 유기화합물을 함유하는 고체상 또는 액체상의 혼합물로부터 그 유기화합물을 추출하는 추출용 용제로서도 유용하다.
- [0132] 본 발명의 추출용 용제 중의 시클로알킬 알킬 에테르 화합물의 함유량은 통상 70중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상, 보다 바람직하게는 95중량% 이상이다.
- [0133] 추출 대상으로 되는 유기화합물로서는, 시클로알킬 알킬 에테르 화합물에 용해하는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 추출용제가 종래의 추출용제의 대체품으로 되는 관점에서, 지방족 할로겐화 탄화수소, 에스테르류, 방향족 탄화수소류 등의 종래의 추출용제에 대하여 양호한 용해도를 가지는 유기화합물이 바람직하다.
- [0134] 이와 같은 유기화합물로서는, 분자내에 극성을 가지는 유기화합물이 예시된다. 여기서, 극성기란, 탄소원자와 다른 전기음성도를 가지는 산소원자, 질소원자, 황원자 등의 원자를 함유하는 기를 말한다. 극성기로서는, 예컨대, 아미드기, 카르복실기, 에스테르기, 수산기, 카르보닐기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 알콕시기, 메르캅토기, 알킬티오기 등이 예시된다.
- [0135] 분자내에 극성을 가지는 유기화합물로서는, 예컨대, 분자내에 1 또는 2 이상의 극성을 가지는 천연물, 의약품이나 농약 등의 활성성분, 공업약품, 향료 및 이들의 제조 중간체 등이 예시된다. 또한, 그 유기화합물의 분자량에는 특별히 제한이 없지만, 통상 100~500, 바람직하게는 100~300의 범위이다.
- [0136] 또한, 추출 대상으로 되는 유기화합물이 분자내에 비대칭 탄소를 가질 경우, 그 유기화합물은 광학이성체의 혼합물이어도 좋고, 한쪽 광학이성체 중 하나이어도 좋으며, 추출조작에 있어서 라세미화 반응이 진행되지 않는다.
- [0137] 용제추출 방법으로서는, 예컨대, 유기화합물을 함유하는 용제용액에 상기 용제와 비혼화성 추출용제를 첨가하여, 분배계수의 차를 이용하여 유기화합물을 추출용제에 이동시키는 액-액추출이나, 유기화합물을 함유하는 고체상 혼합물에 추출용제를 첨가하여, 유기화합물을 추출용제로 추출하는 고-액 추출법 등이 예시된다. 본 발명의 추출용제는 물과 거의 상용하지 않고, 물과의 분리가 용이하기 때문에 유기화합물을 함유하는 수용액으로부터, 본 발명의 추출용제를 사용하여 유기화합물을 추출하는 경우에 특히 바람직하다.
- [0138] 액-액 추출법으로서는, 보다 구체적으로는, (i) 물에 비해 추출용제에 대하여 용해도가 높은 유기화합물의 수용액에, 본 발명의 추출용제를 첨가하여 충분히 혼든 후, 정착하여 물층과 유기층의 2층으로 분리하고, 유기층을 분취하는 방법, (ii) 카르복실산 등의 산성 유기화합물의 염이나 염기성 유기화합물의 염의 수용액에, 산성 화

합물의 염의 경우에는 산을 첨가하여 산성 화합물을 유리시키고, 염기성 화합물의 염의 경우에는 염기를 첨가하여 염기성 화합물을 유리시켜, 이들 유리한 산성 유기화합물 또는 염기성 유기화합물을 본 발명의 추출용제로 추출하는 방법 등이 예시된다. 이 경우, 추출조작은 수회 반복하여 행하여도 좋다. 추출온도는 통상 -20°C ~ +100°C, 바람직하게는 0°C ~ +90°C, 보다 바람직하게는 +20°C ~ +50°C의 범위이다.

- [0139] 액-액 추출법을 사용하는 경우에는, 실험실 수준으로 행하는 경우에는 분액 깔대기를 사용하고, 대량으로 처리를 행하는 경우에는 공지의 분액장치(혼합침강기; mixer settler), 다단 믹서·디캔터 형태의 접촉기, 중력분별 칼럼 형태의 접촉기 등을 사용할 수 있다.
- [0140] 분액깔대기를 사용하는 경우에는, 추출 대상으로 되는 화합물을 함유하는 수용액에 본 발명의 추출용제의 적당량을 넣고, 충분히 흔든다. 그후, 정치하여 유기층과 물층의 2층으로 완전히 분리시킨 후, 유기층을 분취한다.
- [0141] 공지의 분액처리장치(혼합침강기)를 사용하는 경우에는, 이것이 대형 분액깔대기를 사용하는 것으로, 상기 실험실 수준으로 분액깔대기를 사용하는 방법에 준하여 행할 수 있다.
- [0142] 다단 믹서·디캔터 형태의 접촉기는, 비교반 형태의 추출장치이고, 전형적으로는 추출탑의 하측으로부터 보다 비중이 작은 경액(輕液)(본 발명의 추출용제)을, 상측으로부터 보다 비중이 큰 중액(重液)(수용액 등)을 각각 공급하는 것이다. 이 장치에서는 경액은 상방으로 향하고, 중액은 하방으로 향하여 각각 흐르기 때문에, 탑 속에서 2가지 액이 접촉한다. 그리고, 경액 또는 중액에 용해하고 있는 성분이, 분배계수에 따라서 서로 액상으로 분배된다. 이 경우, 추출탑 내에 다공질판을 다단으로 설치하는 경우에는, 다공질판에 뚫린 작은 구멍으로부터 경액이 액적으로 되어 상승하고, 중액과 접촉한다. 다수의 액적은 다음 다공질판의 작은 구멍으로부터 액적으로 되어 더욱 상승한다. 이와 같이 액적의 형성, 합체를 반복함으로써, 2가지 액의 접촉을 유효하게 행할 수 있다.
- [0143] 또한, 중력분별 형태의 접촉기는 기계적 교반을 행하는 추출장치이다. 이 교반 방법으로서는, 교반 블레이드에 의해 교반하는 방법이나 펄스를 보내어 진동을 가함으로써 교반하는 방법 등이 예시된다.
- [0144] 고-액 추출법으로서는, 구체적으로는, 추출 목적으로 하는 유기화합물을 함유하는 고체상의 혼합물과 본 발명의 추출용 용제를 충분히 혼합하여 목적으로 하는 유기화합물을 추출한 후, 여과 등의 방법에 의해 불용물을 제거하는 방법이 예시된다. 또한, 추출 전에 있어서는, 추출효율을 보다 높이기 위해, 고체상의 혼합물을 미분쇄하여 둘 수도 있다. 또한, 추출시에 있어서 추출용 용제를 가열하여도 좋다.
- [0145] 고-액 추출에 사용되는 추출장치로서는, 예컨대, 저부에 여과직물이나 다공판을 설치하고, 그위에 추출물을 함유하는 고체를 정치하고, 본 발명의 추출용 용제를 순환시키는 형태의 추출장치 등의 공지의 추출장치를 사용할 수 있다. 또한, 대량으로 고-액 추출처리를 행하는 경우에는, 예컨대, 일본 특허공표 평9-510913호 공보에 기재된 연속 추출장치를 사용할 수 있다.
- [0146] 어떤 경우라도, 추출용 용제의 층을 분취하고, 필요에 따라서 건조하여, 본 발명의 추출용 용제를 증발 제거한다. 얻어진 잔류물을 용제 세정, 재결정, 칼럼크로마토그래피, 증류 등의 공지의 정제방법에 의해 정제하여 목적물을 단리할 수 있다. 추출물이 천연물 등의 열에 불안정한 화합물인 경우에는, 추출용제의 제거를 감압하에 행하거나, 수증기를 흡입하여 용제의 분압을 낮추는(스팀 스트리핑) 등의 수단이 필요한 경우도 있다.
- [0147] 또한, 추출에 사용된 추출용제를 용제 회수장치에 의해 회수하여, 필요에 따라서 증류 등의 정제처리를 행한 후, 재차 추출용 용제로서 사용할 수 있다.
- [0148] (G) 전자·전기재료의 용제
- [0149] 상기 식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은 전자·전기재료에 대하여 우수한 용해성 또는 분산성을 가지며, 독성이 낮으며, 또한 환경을 오염시키는 문제가 적다. 따라서, 본 발명의 용제는 전자·전기재료의 용제로서도 유용하다.
- [0150] 본 발명의 용제가 전자·전기재료의 용제인 경우에는, 상기 이외에 액상 유기화합물로서, 알콜계 용제, 에테르계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 아미드계 용제, 지방족 탄화수소류, 방향족 탄화수소류 등을 첨가할 수 있다.
- [0151] 전자·전기재료란, 정보기록매체, OA기기, 통신기기, 전자기기, 전자부품, 전기제품 등의 제조에 사용되는 재료를 말한다. 예컨대, 정보기록매체의 기록층 형성용 재료, OA기기나 통신기기의 감광층 형성용 재료, OA기기, 통신기기, 전자기기, 전자부품, 전기제품 등 절연층 형성용 재료, 전지의 세퍼레이터 다공질막의 제조원료 등이 예시된다.

- [0152] 정보기록매체의 기록층 형성용 재료(이하, 「기록재료」라고 함)로서는, 종래로부터 정보기록매체의 기록재료로서 공지의 색소를 사용할 수 있다. 색소로서는, 예컨대, 시아닌계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 피릴리움계 색소, 티오피릴리움계 색소, 아줄레늄계 색소, 스퀴릴리움계 색소, Ni, Cr 등의 금속착염계 색소, 나프토퀴논계 색소, 안트라퀴논계 색소, 인도페놀계 색소, 인도아닐린계 색소, 트리페닐메탄계 색소, 트리알릴메탄계 색소, 알루미늄계 색소, 디임모늄계 색소, 니트로소 화합물 등의 색소가 예시된다.
- [0153] 상기 기록층은 기판상에 기록층 형성용 도포액을 도포하고, 건조함으로써 형성할 수 있다. 기판으로서는, 예컨대, 메틸메타크릴레이트 수지 기판, 염화비닐 수지 기판, 에폭시 수지 기판, 폴리카보네이트 수지 기판 등의 합성수지 기판; 소다석회 유리기판 등의 유리기판; 세라믹스 기판 등이 예시된다. 또한, 기록층이 형성되는 쪽의 표면에, 하도층(下塗層) 및/또는 프리그루브층(pre-groove layer)이 형성된 기판, 프리그루브층이 형성된 기판을 사용할 수도 있다.
- [0154] 하도층은 평면성의 개선, 접착력의 향상 및 기록층의 변질 방지를 위해 형성된다. 하도층의 재질로서는, 예컨대, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산-메타크릴산 공중합체, 폴리비닐알콜, N-메틸올아크릴아미드, 스티렌-술폰산 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 클로로술폰화 폴리에틸렌, 니트로셀룰로오즈, 폴리염화비닐, 염소화폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드, 초산비닐-염화비닐 공중합체, 에틸렌-초산비닐 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트 등의 고분자 물질; 실란 커플링제 등의 유기물질; 무기산화물(SiO_2 , Al_2O_3 등), 무기 불화물(MgF_2 등)의 무기물질이 예시된다. 하도층의 두께는 통상 $0.005\sim 20\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 이다.
- [0155] 프리그루브층은, 트랙킹용 홈(tracking groove) 또는 어드레스신호 등의 정보를 표시하는 요철의 형성을 위해 설치된다. 프리그루브층으로서는, 아크릴산의 모노에스테르, 디에스테르, 트리에스테르 및 테트라에스테르 중 적어도 1종의 모노머(또는 올리고머)와 광중합개시제의 혼합물로부터 얻어지는 경화물이 예시된다. 프리그루브층의 두께는 통상 $0.05\sim 50\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 이다.
- [0156] 기록층 형성용 도포액은, 상술한 색소 이외에, 색소의 기판상으로의 전착성을 높이기 위해, 예컨대, 젤라틴, 셀룰로오즈 유도체, 텍스트란, 로진, 천연고무 등의 천연 유기고분자류, 폴리스티렌, 폴리이소부틸렌, 폴리염화비닐리덴 등의 합성 유기고분자 물질 등의 결합제나, 산화방지제, UV 흡수제, 가소제, 유흘제 등을 함유시킬 수 있다.
- [0157] 기록층 형성용 도포액은, 색소 이외에, 소망에 따라 결합제, 산화방지제, UV 흡수제, 가소제, 유흘제 등을 본 발명의 용제에 용해 또는 분산시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 기록층 형성용 도포액의 색소나 결합제 등의 고형분의 농도는 통상 $0.1\sim 30\text{중량\%}$ 이고, 바람직하게는 $0.2\sim 20\text{중량\%}$ 이다.
- [0158] 기록층은 이 도포액을 기판표면에 도포하여 도포막을 형성하고, 건조함으로써 형성할 수 있다. 도포액의 도포방법으로서는 스펀코트법, 스프레이법, 딥법(dip method), 롤코트법, 블레이드코트법, 닉터롤법(doctor roll method), 스크린인쇄법 등이 예시된다. 형성되는 기록층은 단층이어도 중층이어도 좋지만, 그 두께는 통상 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 $0.02\sim 1\mu\text{m}$ 이다. 또한, 기록층은 편면(片面) 뿐만 아니라 양면으로 형성되어 있어도 좋다.
- [0159] 또한, 기록층 상에는 정보의 재생시에 있어서의 S/N비의 향상 및 기록시에 있어서의 감도 향상을 위해 레이저광에 대한 반사율이 높은 Al, Cr, Ni 등의 금속으로 이루어지는 반사층을 형성할 수 있다. 반사층 두께는 통상 $10\sim 300\mu\text{m}$ 이다. 또한, 기록층 또는 반사층 상에는 긁힘 내성(scratch resistance), 내습성을 높이기 위해 보호층을 형성할 수도 있다. 보호층의 두께는 통상 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 이다.
- [0160] 감광층은 적어도 1종의 광도전층을 본 발명의 용제에 용해 또는 분산시킴으로써 감광층 형성용 도포액을 제조하고, 이 도포액을 도전성 지지체 상에 도포하고, 건조함으로써 형성할 수 있다. 또한 감광층은 전하발생층과 전하수송층의 조합으로부터 형성할 수도 있다. 예컨대, 전하발생 재료를 적당한 용제에 용해 또는 분산시켜 전하발생층 형성용 도포액을 제조하고, 이 도포액을 도전성 지지체 상에 도포하여, 건조시킴으로써 전하발생층을 형성한다. 또한, 전하수송 재료를 본 발명의 용제에 용해 또는 분산시킴으로써 전하수송층 형성용 도포액을 제조하고, 전하발생층 표면에 도포하고, 건조함으로써 전하수송층을 형성할 수 있다.
- [0161] 도전성 지지체로서는, 예컨대, 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인레스, 크롬 및 티탄 등의 지지체 자체가 도전성을 가지는 도전성 지지체; 합성수지 형성체 등의 절연성 기본체 상에 알루미늄, 알루미늄 합금, 산화인듐-산화주석 합금 등을 진공증착법 등에 의해 피막 형성한 층을 가지는 도전성 지지체; 카본블랙, 산화주석 입자 등을

적당한 바인더와 함께 플라스틱이나 종이에 함침한 도전성 지지체 등이 예시된다. 도전성 지지체의 특히 바람직한 예로서는 OPC 드럼용 드럼이 예시된다.

[0162] 상기 광도전체로서는, 예컨대, 폴리-N-비닐카르바졸이나 폴리비닐안트라센 등의 유기 광도전성 폴리머; 카르바졸, 안트라센, 피라졸린류, 옥사디아졸류, 히드라졸류, 폴리아세탈알кан류 등의 저분자의 유기 광도전체 등의 유기 광도전체, 비정질 규소, 셀레늄 등의 무기 광도전체 등이 예시된다. 상기 전하발생 재료로서는, 예컨대, 아조 안료, 퀴논 안료, 퀴노시아닌 안료, 페릴렌 안료, 인디고 안료, 비스벤즈이미다졸 안료, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료 등의 1종 또는 2종 이상이 예시된다. 또한, 상기 전하수송 재료로서는, 예컨대, 히드라졸 화합물, 스틸벤 화합물, 피라졸린 화합물, 옥사졸계 화합물, 티아졸계 화합물 및 트리아릴메탄계 화합물의 1종 또는 2종 이상이 예시된다.

[0163] 상기 감광층 형성용 도포액, 전하발생층 형성용 도포액 및 전하수송층 형성용 도포액에는 소망에 따라 바인더를 첨가할 수 있다. 첨가되는 바인더로서는, 예컨대, 폴리비닐부티랄, 폴리알릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 페녹시수지, 아크릴수지, 폴리아크릴아미드, 폴리아미드, 셀룰로오즈수지, 우레탄수지, 에폭시수지, 카제인 및 폴리비닐알콜 등의 절연성 수지; 카르바졸, 폴리비닐안트라센, 폴리비닐피렌 등의 유기 광도전성 폴리머 등이 예시된다.

[0164] 상기 감광층 형성용 도포액, 전하발생층 형성용 도포액 및 전하수송층 형성용 도포액의 고형농도는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1~90중량%, 바람직하게는 10~80중량%이다.

[0165] 형성하는 감광층의 두께는 통상 5~200 μm , 바람직하게는 5~100 μm 이고, 전하발생층의 두께는 통상 0.01~20 μm , 바람직하게는 0.01~15 μm 이다. 전하수송층의 두께는 통상 3~100 μm , 바람직하게는 5~50 μm 이다.

[0166] 또한, 도전성 지지체로서 OPC 드럼용 드럼을 사용하여, 상기 드럼상에 감광층을 형성할 경우에는, 드럼과 감광층 사이에 장벽 기능과 접착 기능을 겸비한 하인층(under layer)을 형성할 수도 있다. 하인층은 카제인, 폴리비닐알콜, 니트로셀룰로오즈, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리아미드, 폴리우레탄, 젤라틴, 산화알루미늄 등에 의해 형성할 수 있다. 하인층의 두께는 5 μm 이하가 바람직하고, 0.5~3 μm 가 보다 바람직하다.

[0167] 전지 세페레이터용 다공질막은 전지내에서 양극 활성물질과 음극 활성물질 사이에 끼워져서, 내부 단락을 방지하는 것이다. 또한, 밀폐형 전지의 경우에는, 전해액을 유지하는 기능도 있다. 이와 같은 다공질막은 본 발명의 용제에 수지를 용해시킨 수지액을 사용하여 막 형성후, 일축 또는 이축 연신에 의해 형성할 수 있다. 수지로서는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등이 사용된다. 이들 수지의 1종 또는 2종 이상을 본 발명의 용제에 용해 또는 분산하여 얻어진 수지액을 사용하여 단층 또는 2층 이상의 다층구조의 다공질막을 형성할 수 있다.

[0168] 또한, 본 발명의 용제에 유기 절연재료를 용해 또는 분산하여 얻어지는 수지액을 사용하여, OA기기, 통신기기, 전자기기, 전자부품, 전기제품 등의 전기절연층을 형성할 수 있다. 본 발명의 용제를 사용할 수 있는 유기 절연재료로서는 폴리우레탄, 에폭시수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르이미드, 내열성 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 노르보르네넨계 수지 등이 예시된다.

[0169] 전기절연층의 형성방법으로서는, 예컨대, 본 발명의 용제에 유기 절연재료를 용해 또는 분산하여 얻어지는 수지액을 기본체 상에 도포하고, 건조하는 방법, 본 발명의 용제에 유기 절연재료를 용해 또는 분산하여 얻어지는 수지액으로부터 절연성 수지필름 또는 시트를 형성하고, 이것을 기본체 상에 적층하는 방법이 예시된다. 기본체로서는 OA기기, 통신기기, 전자기기, 전자부품, 전기제품 등의 제조 중간체로서, 그 표면에 절연층을 형성하는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

(H) 박리제

[0171] 상기 식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물은 감광제, 유기접착제, 감광성 레지스트, 유기 절연재료에 대하여 우수한 용해력을 가지며, 독성이 낮으며, 또한 환경을 오염시키는 문제가 적다. 따라서, 본 발명의 용제는 이들의 박리제로서도 유용하다. 바람직한 구체예로서는, (a) 감광층을 감광드럼으로부터 박리하는 경우나, (b) 접착제를 사용하여 가공용 지그에 반도체 재료, 결정재료, 전자부품관련재료, 자성재료, 자기재료, 압전재료 등(이하, 「접착부재」라고 함)을 접착시킨 후, 이것의 절단, 연삭, 연마 등의 가공을 행한 후, 상기 접착부재를 지그로부터 박리하는 경우에 사용되는 박리제가 예시된다.

[0172] 감광드럼 상에 감광층을 형성하여 OPC 드럼을 제조하는 경우에는, 감광층의 두께가 불균일한 경우에는 감광에 의한 전하상태에 불균일화가 발생하고, 양호한 화상을 얻을 수 없고 불량품으로 된다. 그 때문에, 드럼으로부터 감광층을 박리하고, 재차 감광층을 형성할 필요가 있다. 이와 같은 경우((a)의 경우)에, 불량품인 OPC 드럼을

본 발명의 용제 중에 침지하고, 끌어올림으로써, 드럼으로부터 감광층을 용이하게 박리할 수 있다.

[0173] 또한, (b)의 경우에는, 유기접착제에 의해 지그에 접착된 접착부재를 본 발명의 용제 중에 침지하고, 끌어올림으로써, 접착부재를 지그로부터 용이하게 박리할 수 있다. 상기 (a) & (b)의 경우, 박리효과를 높이기 위해, 필요에 따라서 가열하거나, 초음파를 조사하여도 좋다.

[0174] 상기 반도체 재료로서는 규소, 갈륨-비소, 갈륨-인 등을, 결정재료, 전자부품관련재료로서는 결정재료, 수정, 석영, 유리 등을, 자성재료로서는 페라이트, 사마륨, 코발트 등을, 자기재료, 압전재료로서는 자기헤드 등을 각각 예시할 수 있다.

[0175] 유기접착제로서는, 예컨대, 에폭시수지계 접착제, 폴리우레탄계 접착제 등의 합성수지계 접착제; 클로로프렌계 접착제, 니트릴고무계 접착제, 스티렌-부타디엔고무계 접착제, 열가소성 엘라스토머계 접착제(스티렌-부타디엔의 블록중합체 엘라스토머, 스티렌-이소프렌의 블록중합체 엘라스토머, 스티렌-에틸렌-부틸렌 블록중합체 엘라스토머를 주성분으로 하는 접착제) 등의 엘라스토머계 접착제; 비닐수지와 폐놀수지의 혼합계 접착제, 니트릴고무와 폐놀수지의 혼합계 접착제, 클로로프렌고무와 폐놀수지의 혼합계 접착제, 에폭시수지와 폐놀수지의 혼합계 접착제, 에폭시수지와 가용성 나일론의 혼합계 접착제 등의 혼합계 접착제 등이 예시된다.

[0176] 이들 중에서도, 본 발명의 박리제는 에폭시수지계 접착제를 박리하는 경우에 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 에폭시수지계 접착제는 에폭시수지와 경화제를 필요성분으로 하고, 필요에 따라서, 충전제나 변성제 등의 첨가제가 적절히 배합된 것이다. 주성분인 에폭시수지로서는 비스페놀A계 에폭시수지, 노볼락형 에폭시수지, 비스페놀F계 에폭시수지 등의 글리시딜에테르계 에폭시수지; 지환식 에폭시수지, 글리시딜에스테르계 에폭시수지; 글리시딜아민계 에폭시수지, 히단토인형 에폭시수지, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 복소환식 에폭시수지, 저점도 에폭시수지 등이 예시된다.

[0177] 경화제로서는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민 등의 제1 아민 경화제; 제2 아민, 제3 아민, 폴리아미드, 이미다졸, 산무수물, 메르캅탄계 등의 실온경화형 경화제; 디시안디아미드, 유기산 히드라지드, 루이스산 아민착체 등의 잠재형 경화제 등이 사용된다. 또한, 에폭시수지계 접착제의 유형으로서는 이액분리형 실온 경화접착제, 일액 잠재 경화형 페이스트 형상 접착제, 일액 잠재 경화형 필름 형상 접착제, 일액 경화형 분말 형상 접착제 등이 예시된다. 본 발명의 용제는 모든 유형의 접착제의 박리제로서 사용할 수 있다.

[0178] 에폭시수지계 접착제는, 예컨대, 규소 등의 반도체 잉곳을 소정 외형 성형가공을 행한 후, 이것을 카본 등으로 이루어지는 슬라이스 스페이스(slice space)에 접착할 때에 사용된다. 접착한 후, 내주인식(內周刃式)이나 밴드소식(band saw type), 와이어 소식(wire saw type)의 절단장치(슬라이서)로 웨이퍼 또는 판형상물로 절단하고, 슬라이스 스페이스 및 에폭시수지계 접착제를 제거하여, 다음의 어닐링, 랙핑 등의 공정에 보내진다. 본 발명의 용제는 이 슬라이스 스페이스 및 에폭시수지계 접착제를 웨이퍼로부터 박리하는 경우의 박리제로서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0179] 그외, 본 발명의 용제는 결정화 및 재결정용 용매, 래커 원료, 재생고무 처리용 용제, 왁스, 수지의 추출용 용제, 가솔린의 옥탄가 향상제(octane booster), 앤티녹제(ant knock agent), 래커에 혼합하는 혼화성 향상제, 오르가노졸의 분산제, 염색안정제, 리튬전지 등의 전해액, 입자 제거제, 클리닝액, 가소제, 윤활제, 습윤제, 젤침투크로마토그래피(GPC)용 용제, 고속액체크로마토그래피(HPLC)용 용제, 칼럼크로마토그래피용 용제, 폴리머 등의 용해제, 캐스팅 용제, 접착제의 프라이머, 스판코트용 용제 등으로도 사용할 수 있다.

[0180] (실시예)

[0181] 다음에, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하 예 중의 "부"는 특별히 단정하지 않는 한, 중량기준이다.

[0182] 기체크로마토그래피에 의한 분석은 특별히 단정하지 않는 한, 다음 조건에서 행하였다.

[0183] 분석기기:Hitachi GC390

[0184] 칼럼:Neutrabond Capillary Column 60 × ID 0.25 φ(1.5μm df, GL 사이언스사 제조)

[0185] 칼럼 온도: 50°C(10분), 100°C → 300°C(20°C/분)

[0186] 주입구 온도: 200°C

[0187] 검출기 온도: 300°C

[0188] 캐리어 기체: N₂

[0189] 검출기: FID

[0190] 주입량: 1μl

제조예1 시클로펜틸 메틸 에테르의 제조

[0192] 1L의 작은 사구 플라스크에, N,N-디메틸포름아미드 283부를 넣고, 질소 치환한 후, 60중량% 유성 수소화나트륨 58.0부를 첨가하고, 이어서, 시클로펜탄올 103.3부를 실온~50°C의 온도범위에서 적하하였다. 이 혼합물을 1시간 걸쳐서 110°C로 승온시킨 후, 110°C~120°C에서 1시간 환류하였다. 이어서, 이 혼합물을 50°C까지 냉각한 후, 요오드화메틸 341.0부를 적하하였다. 적하 종료후, 얻어진 혼합물을 110°C~120°C에서 5시간 더 환류하였다.

[0193] 반응액으로부터 비점이 낮은 물질을 제거한 후, 물 100부를 첨가하여 액 분리하였다. 유기층을 분취하여, 무수 횡산마그네슘으로 건조하고, 여과하여, 여과액 약 210부를 얻었다. 얻어진 여과액을 비그렉스(Vigreux) 정류관을 사용하여 상압 정류하였다. 유출온도가 100°C까지의 분획(Fr.1)을 77.1부, 유출온도 100~106°C의 분획(Fr.2)을 3.40부, 유출온도 106°C의 분획(Fr.3)을 70.0부, 및 잔분 53.5부를 각각 얻었다. 각 분획(Fr.1~Fr.3 및 잔분)의 수득량 및 기체크로마토그래피에 의한 분석결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

분획(유출온도)	수득량(부)	기체크로마토그래피의 분석결과(%)
Fr.1(100°C 미만)	77.1	요오드화메틸(88.3), CPME(3.3)
Fr.2(100~106°C)	3.40	요오드화메틸(58.7), CPME(40.9)
Fr.3(106°C)	70.0	CPME(99.8)
잔분(106°C 초과)	53.5	CPME(64.4), CPL(19.6)

[0195] CPME: 시클로펜틸 메틸 에테르

[0196] CPL: 시클로펜탄올

실시예1 유지류 용해성 시험

[0198] 제조예1에서 얻은 CPME를 세정용 용제로서 사용하여, 하기 표 2에 나타내는 유지류(오일, 로진, 왁스 및 지방산)에 대한 용해성 시험을 행하였다. 평가시험은 CPME 5mℓ를 시험관에 넣은 것을 준비하고, 오일을 1g, 로진, 왁스 및 지방산의 경우는 0.5g을 적하하여, 용해성을 육안으로 관찰하였다. 관찰결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

유지류	실시예1
니혼코우사쿠유 프레스오일 No.660	신속하게 용해
이데미츠 마그플러스 LA-15 절삭유	신속하게 용해
로진	신속하게 용해
스카이왁스 415	50°C 20분에서 용해
스테아린산	실온에서 서서히 용해
라우린산	신속하게 용해
도코산산	50°C 20분에서 용해

[0200] 비교예1, 2 유지류 용해성 시험

[0201] NS-100(니코페트로케미칼사 제품인 탄화수소계 세정용 용제) 및 tert-부틸메틸에테르(일본 특허공개 평6-49495호에 기재된 세정용 용제 성분)의 각 5mℓ를 시험관에 넣은 것을 준비하고, 오일의 경우는 1g, 로진, 왁스 및 지방산의 경우는 0.5g을 적하하여, 용해성을 실시예1과 마찬가지로 육안으로 관찰하였다. 관찰결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

유지류	비교예1	비교예2
니혼코우사쿠유 프레스오일 No. 660	신속하게 용해	신속하게 용해
이데미츠 마그플러스 LA-15 젤 석유	신속하게 용해	신속하게 용해
로진	교반에 의한 백탁	신속하게 용해
스카이왁스 415	가열하여도 백탁 그대로임	50℃ 80분에서 용해
스테아린산	50℃ 40분에서 용해	실온에서 부분적으로 용해, 가열하여 완전히 용해
라우린산	실온에서 부분적으로 용해, 가열하여 완전히 용해	신속하게 용해
도코산산	50℃ 60분에서 용해	50℃ 30분에서 용해

[0203] 표 2 및 표 3으로부터, 실시예1의 세정용 용제는 비교예1의 NS-100에 비하여 유지류에 대하여 매우 우수한 용해력을 나타내며, 비교예2의 tert-부틸메틸에테르와 동등 또는 그 이상의 우수한 용해력을 나타내었다. 따라서, 본 발명의 세정용 용제는 유지류를 오염물로 하는 물품의 세정용 용제로서 유용한 것임이 나타났다.

실시예2 CPME를 반응용제로서 사용하는 α, α-디메틸벤질알콜의 제조

[0205] 1M의 페닐마그네슘브로미드(PhMgBr)의 THF 용액 45mℓ(0.045mol)를 질소 치환한 플라스크내에 넣고, 0℃에서 30분간 교반하였다. 이어서, 아세톤 1.74g(0.03 mol)을 CPME 50mℓ에 용해시킨 용액을 0℃에서 서서히 적하하였다. 반응혼합물을 0℃에서 1시간 교반한 후, 반응온도를 50℃로 상승시켜 1시간 더 교반하였다. 반응액을 실온으로 냉각하고, 1규정의 염산 수용액 20mℓ를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 목적으로 하는 α, α-디메틸벤질알콜이 수율 70%로 얻어진 것을 알았다.

실시예3 CPME를 반응용제로서 사용하는 1-히드록시-1-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐의 제조

[0207] 아세톤 1.74g을 시클로펜타논 2.5g(0.03mol)으로 대신한 이외는, 실시예2와 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 1-히드록시-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐이 합계로 수율 90%로 얻어진 것을 알았다.

실시예4 CPME를 반응용제로서 사용하는 2-메시틸-2-프로판올 및 α-메틸-2,4,6-트리메틸스티렌의 제조

[0209] 1M의 페닐마그네슘브로미드의 THF 용액 45mℓ 대신에, 1M의 2,4,6-트리메틸페닐마그네슘브로미드의 CPME 용액 45mℓ(0.045mol)를 사용한 이외는, 실시예2와 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 2-메시틸-2-프로판올이 수율 81.9%, α-메틸-2,4,6-트리메틸스티렌이 수율 1.6%로 각각 얻어진 것을 알았다.

실시예5 CPME 및 THF의 혼합용제를 반응용제로서 사용하는 2-메시틸-2-프로판올 및 α-메틸-2,4,6-트리메틸스티렌의 제조

[0211] 반응용제로서, CPME 50mℓ 대신에, CPME 및 THF의 혼합용제(1:1(용량비))를 사용한 이외는, 실시예4와 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 2-메시틸-2-프로판올이 수율 66.8%, α-메틸-2,4,6-트리메틸스티렌이 수율 14.7%로 각각 얻어진 것을 알았다.

비교예3 THF를 반응용제로서 사용하는 α, α-디메틸벤질알콜의 합성

[0213] 반응용 용제로서, CPME 50mℓ를 THF 50mℓ로 대신한 이외는, 실시예2와 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 목적화합물은 40%의 수율로 밖에 얻어지지 않았다.

비교예4 THF를 반응용제로서 사용하는 1-히드록시-1-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐의 제조

[0215] 반응용 용제로서, CPME 50mℓ를 THF 50mℓ로 대신한 이외는, 실시예3과 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 1-히드록시-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐이 수율 85%로 얻어진 것을 알았다.

비교예5 THF를 반응용제로서 사용하는 2-메시틸-2-프로판올 및 α-메틸-2,4,6-트리메틸스티렌의 제조

[0217] 반응용 용제로서, CPME 50mℓ를 THF 50mℓ로 대신한 이외는, 실시예4와 동일하게 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼

합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 2-메시틸-2-프로판올이 수율 44.6%, α -메틸-2,4,6-트리메틸스티렌이 수율 33.1%로 각각 얻어진 것을 알았다.

[0218] 실시예2~5 및 비교예3~5의 결과로부터, 본 발명의 반응용제를 사용함으로써 목적물을 고수율로 얻을 수 있는 것을 알았다.

실시예6 CPME를 추출용제로서 사용하는 α , α -디메틸벤질알콜의 추출

실시예2에서 얻은 염산 중화후의 수용액을 분액깔대기에 넣고, CPME 20ml 및 물 30ml를 첨가하여 충분히 혼들고, 30분간 정치하여 물층과 유기층으로 분리하였다. 유기층을 분취하여 별도의 용기에 보존하고, 남은 물층에 CPME 20ml를 첨가하여 동일한 추출조작을 행하여, 그 유기층을 먼저 분취한 유기층과 동일 용기에 넣었다. 이 추출조작을 총 3회 반복하였다. 모아진 3회분의 유기층을 포화 탄화수소나트륨 수용액 및 물로 순차 세정한 후, 무수황산마그네슘으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여 조 생성물 6.4g을 얻었다. 이것을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, α , α -디메틸벤질알콜이 수율 71%로 얻어진 것을 알았다. 또한, 증발기의 트랩부에 CPME가 약 99ml 회수되어 있었다(CPME의 회수율: 90%).

실시예7 CPME를 추출용제로서 사용하는 1-히드록시-1-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐의 추출

실시예3에서 얻은 염산 중화후의 수용액을 분액깔대기에 넣고, 실시예6과 동일하게 하여 추출실험을 행하였다. 조 생성물 6.8g이 얻어졌다. 추출조작전의 반응혼합물의 기체크로마토그래피에 의한 분석결과로부터 산출한 목적물의 회수율은 91%이었다. 또한, 증발기의 트랩부에 CPME가 약 100ml 회수되었다(CPME의 회수율: 91%).

비교예6 디에틸에테르를 추출용제로서 사용하는 α , α -디메틸벤질알콜의 추출

실시예2에서 얻은 염산 중화후의 수용액을 분액깔대기에 넣고, 추출용제로서 디에틸에테르를 사용하여, 디에틸에테르 20ml로 3회 추출을 행하는 이외는, 실시예6과 동일하게 실험을 행하였다. 조 생성물 5.5g이 얻어졌다. 추출조작전의 반응혼합물의 기체크로마토그래피에 의한 분석결과로부터 산출한 목적물의 회수율은 73%이었다. 또한, 증발기의 트랩부에 디에틸에테르가 거의 회수되지 않았다.

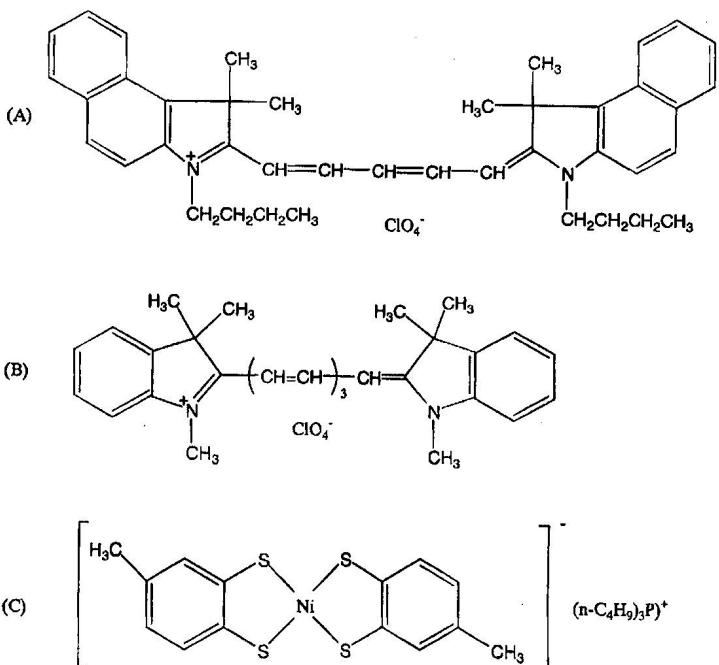
비교예7 디에틸에테르를 추출용제로서 사용하는 1-히드록시-1-페닐시클로펜탄 및 페닐시클로펜텐의 제조

실시예3에서 얻은 염산 중화후의 수용액을 분액깔대기에 넣고, 추출용제로서 디에틸에테르를 사용하여, 디에틸에테르 20ml로 3회 추출을 행하는 이외는, 실시예6과 동일하게 실험을 행하였다. 조 생성물 5.2g이 얻어졌다. 추출조작전의 반응혼합물의 기체크로마토그래피에 의한 분석결과로부터 산출한 목적물의 회수율은 73%이었다. 또한, 증발기의 트랩부에 디에틸에테르가 거의 회수되지 않았다.

[0227] 실시예6 및 7, 비교예6 및 7의 실험결과로부터, 본 발명의 추출용제는 우수한 추출효과를 가지는 것을 알았다. 또한, 추출에 사용한 CPME를 효율적으로 회수할 수 있는 것도 알았다.

실시예8 정보기록매체의 제조

하기에 나타내는 시아닌 색소 A, B 및 C를 제조예1에서 얻은 CPME에 용해시켜, 색소농도 2.0중량%의 도포액을 제조하였다. 이 도포액을 폴리카보네이트 기판(외형: 130mm, 내경 15mm, 두께 1.2mm, 트랙피치 1.6 μ m, 홈의 깊이 80nm)의 표면상에, 스플로터법(2000rpm)에 의해 도포하였다. 이것을 100°C에서 10분간 건조하여, 막두께 0.08 μ m의 기록층을 형성하였다.



[0230]

[0231] 기록층 형성공정(도포 및 건조)에 있어서, 폴리카보네이트수지의 팽윤이나 용해는 전혀 인지되지 않았다. 또한, 얻어진 정보기록매체에 대하여 기록재생 특성을 측정한 결과, 양호한 기록 특성을 측정할 수 있었다.

[0232]

실시예9 OPC 드럼의 제조

[0233] 알루미늄제 파이프($0.4\text{mm}\times 30\text{mm}\phi \times 253\text{mm}$) 10개를 준비하였다. 이를 파이프 일단부에 5kW의 탄산가스 레이저에 의해, 폭 2mm, 길이 3mm의 노치를 형성하여, OPC 드럼용 드럼을 얻었다. 이어서, 폴리비닐부티랄수지(상품명: BM-1, 세키수이케미칼사 제품) 1중량부를 CPME 20중량부에 용해하고, 이것에 X형 무금속 프탈로시아닌 3중량부와 2-부타논 20중량부를 첨가하여, 균일하게 분산시켜 전하발생층 형성용 도포액을 제조하였다. 이 도포액에 상기 기본체를 25°C에서 1분간 침지한 후, 이 드럼을 끌어올려, 질소기류 중에 100°C에서 5분간 건조하여, 드럼 표면에 두께 0.25 μm 의 전하발생층을 형성하였다.

[0234]

[0234] 이어서, N,N'-디페닐-N,N'-(m-톨릴)-벤자린 300부와 폴리카보네이트 수지 64부를, 제조예1에서 얻은 CPME와 n-헥산의 혼합액(CPME:n-헥산의 중량비=5:1) 300부에 용해시켜, 전하수송층 형성용 도포액을 제조하였다. 이 전하수송층 형성용 도포액에 상기에서 얻은 전하발생층을 형성한 드럼을 25°C에서 1분간 침지한 후, 끌어올리고, 질소기류 중, 110°C에서 건조하여, 상기 전하발생층의 표면에 전하수송층을 형성하여 OPC 드럼을 얻었다. 이상 건조를 반복하여, 총 10개의 OPC 드럼을 얻었다. 얻어진 OPC 드럼의 전하발생층의 두께는 균일($18\mu\text{m}\sim 19\mu\text{m}$)하고, 도포 불균일이 적은 것이었다.

[0235]

비교예9 OPC 드럼의 제조

[0236]

[0236] 실시예9에 있어서, CPME와 n-헥산의 혼합액 300부 대신에, THF와 n-헥산 혼합액(THF:n-헥산의 중량비=5:1) 300부를 사용한 이외는, 실시예9와 마찬가지로 하여, 합계 10개의 비교예9의 OPC 감광성 드럼을 얻었다. 얻어진 OPC 드럼의 전하수송층의 두께는 $17\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 이고, 실시예9의 OPC 드럼의 전하수송층과 비교하여 그 두께에 불균일이 보였다. 전하수송층의 두께가 $17\mu\text{m}$ 인 감광드럼과 $20\mu\text{m}$ 인 감광드럼(각각 1개씩)은 불량품으로 평가하였다.

[0237]

실시예10 OPC 드럼의 감광층의 박리

[0238]

[0238] 비교예9에서 불량품으로 평가한 OPC 드럼 2개를 제조예1에서 얻은 CPME와 n-헥산의 혼합액(CPME:n-헥산의 중량비=5:1) 중에 침지하였다. 10분간 침지한 후, 감광드럼을 끌어올렸을 때, 감광드럼 표면의 감광층(전하발생층과 전하수송층)은 완전히 박리하여, 표면이 깨끗한 드럼을 회수할 수 있었다. 이것은 실시예9와 동일한 조작순서에 의해 감광층을 형성할 수 있다.

[0239]

실시예11, 12 및 비교예10, 11 에폭시수지계 접착제의 박리성 시험

[0240]

1cm \times 6cm \times 15cm 의 유리판에 에폭시수지계 접착제(상품명: W-BOND, 니카세이코사 제품)로, 8인치의 규소 웨이

페 3장의 오리엔테이션플랫(orientation flat)부분을 1cm 간격으로 접착하고, 이것을 박리성 실험의 테스트견본으로 하였다. 에폭시수지계 접착제의 접착은 에폭시수지계 접착제의 주성분과 경화제를 주성분:경화제=2:1(중량비)으로 혼합한 것을 유리판의 접착부분에 도포하고, 규소웨이퍼를 접착하여, 90°C에서 1시간 경화 후, 상온에서 3시간 방치함으로써 행하였다.

[0241] 표 4에 나타내는 박리제 용액 중에 상기에서 얻은 테스트견본을, 표 4에 나타내는 박리조건(온도, 초음파처리의 유무)에서 각각 침지하였다. 테스트견본을 끌어올리고, 3장의 규소 웨이퍼가 박리하여 낙하할 때까지의 시간을 측정하고, 그들의 평균값을 구하여 박리시간(분)으로 하였다. 이 경우, 박리시간의 수치가 작은 것일수록, 짧은 시간에 에폭시 접착제가 박리한 것, 즉, 박리성능이 양호한 것을 나타낸다. 또한, 초음파처리는 초음파조사장치(형식:SILENTSONICUT-204, 샤프사 제조, 39kHz, 200W, 8.6L)를 사용하여 행하였다.

[0242] 사용한 박리제, 침지온도(°C), 초음파처리의 유무 및 박리시간(분)을 표 4에 나타낸다.

표 4

	실시예11	실시예12	비교예10	비교예11
박리제	CPME	CPME	i-PrOH	BnOH
침지온도(°C)	70	70	70	70
초음파처리	없음	있음	있음	있음
박리시간	48분	24분	60분 이상	60분 이상

[0244] i-PrOH: 이소프로필알콜

[0245] BnOH: 벤질알콜

[0246] 표 4로부터, 본 발명의 용제는 비교예의 박리제(이소프로필알콜, 벤질알콜)에 비하여, 에폭시수지계 접착제에 대하여 우수한 박리 성능을 가지고 있었다.

제조예2

[0248] 시판되는 스티렌계 산성 이온교환수지(미츠비시 케미칼사 제품, 상품명: RCP145, 수분 함유량 46중량%) 10g을 건조기에 넣고, 상압하, 온도 105°C 부근에서 10시간 건조한 후, 데시케이터에 넣고, 실온에서 2주간 더 건조하였다. 이 건조한 이온교환수지의 수분 함유량을 칼-피셔 전량 적정법으로 측정하였을 때, 3.0중량%이었다.

[0249] 상기에서 얻은 건조 이온교환수지를 직경 1인치(2.54cm), 길이가 40cm인 반응관에 채우고, 100°C에서 건조 질소 가스를 5시간 유통한 후, 실온으로 복귀시켰다. 얻어진 건조 이온교환수지의 수분 함유량을 칼-피셔 전량 적정법으로 측정하였을 때, 수분은 1.5중량%이었다. 이와 같이 하여 얻은 산성 이온교환수지(이하, 「건조 산성 이온교환수지」라고 함)를 반응에 사용하였다.

[0250] 칼-피셔 전량 적정법에 의한 수분 함유량의 측정은, 히라누마 수분측정장치(제품번호:AQ-7, 히라누마 산교사 제품)를 사용하고, 발생액으로서 하이드라이너(R) 및 아쿠아라이트(RS-A)를, 반대 전극액(counter electrode solution)으로서 아쿠아라이트(CN)를 각각 사용하였다.

실시예13 시클로펜틸 메틸 에테르의 제조

[0252] 스테인레스제의 밀폐 가능한 반응용기(내용적 200ml)에, 시클로펜텐 3.4g(0.05mol), 메탄올 32g(1.0mol), 및 상기에서 얻은 건조 산성 이온교환수지 3.0g을 넣고, 반응용기를 밀폐하고, 120°C, 반응용기내의 압력 2.5MPa에서 6~8시간 내용물을 교반하였다. 반응용기를 열고, 반응액을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였다. 기체크로마토그래피에 의한 분석 결과, 시클로펜텐의 전환율은 30%이었다.

[0253] 또한, 반응액으로부터 불용물을 여과 선별하여, 얻어진 여과액을 비그려스 정류관을 사용하여 상압 정류함으로 써, 목적으로 하는 시클로펜틸 메틸 에테르를 단리 수율 27%로 얻었다.

비교예12

[0255] 실시예13에 있어서, 건조 산성 이온교환수지 대신에, 수분 함유량 46중량%의 산성 이온교환수지(미츠비시 케미칼사 제품, 상품명:RCP145)를 사용한 이외는, 실시예13과 동일하게 반응을 행하였다. 반응액을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 시클로펜틸 메틸 에테르는 전환율 0.4%로 밖에 얻어지지 않았다.

[0256] 또한, 실시예13과 마찬가지로, 반응액으로부터 불용물을 여과 선별하여, 얻어진 여과액을 비그려스 정류관을 사

용하여 상압 정류함으로써, 목적으로 하는 시클로펜틸 메틸 에테르를 단리 수율 0.3%로 얻었다.

[0257] 비교예13

[0258] 스테인레스제의 밀폐 가능한 반응용기(내용적 200ml)에, 시클로펜텐 3.4g(0.05mol), 메탄올 32g(1.0mol) 및 합성 제올라이트계 촉매(모빌사 제품, 상품명: ZSM-5) 3.0g을 넣어, 반응용기를 밀폐하고, 120°C, 반응용기내의 압력 1.0MPa에서 6~8시간 내용물을 교반하였다. 반응액을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 시클로펜틸 메틸 에테르가 전환율 0.07%로 밖에 얻어지지 않았다. 실시예13과 동일하게 정제를 시험하였지만, 시클로펜틸 메틸 에테르의 생성량이 미량이기 때문에 단리할 수 없었다.

[0259] 제조예3~8

[0260] 제조예2와 동일하게 하여, 여러가지 산성 이온교환수지 A1~G1을 건조하여, 건조 산성 이온교환수지 A2~G2를 각각 얻었다. 얻어진 건조 산성 이온교환수지의 수분 함유량을 측정하였을 때, 표 5에 나타내는 바와 같이 모두 1.5중량% 이하이었다.

[0261] 사용한 산성 이온교환수지 A1~G1은 다음의 것이다.

[0262] 산성 이온교환수지 A1: SPC108(바이에르사 제품)

[0263] 산성 이온교환수지 B1: SPC118(바이에르사 제품)

[0264] 산성 이온교환수지 C1: PK208LH(미츠비시 케미칼사 제품)

[0265] 산성 이온교환수지 D1: PK216LH(미츠비시 케미칼사 제품)

[0266] 산성 이온교환수지 E1: PK228LH(미츠비시 케미칼사 제품)

[0267] 산성 이온교환수지 F1: Amberlyst 15(오르가노사 제품)

[0268] 산성 이온교환수지 G1: RCP145(미츠비시 케미칼사 제품)

[0269] 또한, 이하에서는, 산성 이온교반수지A1를 건조한 것을 건조 산성 이온교환수지A2로 한다(B2~G2도 마찬가지이다.).

[0270] 실시예14~20

[0271] 실시예14~20은, 도 1의 (b)에 나타내는 반응장치를 사용하여 행하였다. 직경 2.54cm(1인치), 길이 40cm의 SUS 제의 반응칼럼(3b, 3c)에, 상기 얻어진 건조 산성 이온교환수지 A2~G2를 각각 충전하여(충전량 약 80ml), 칼럼(3b, 3c)의 각각의 전체를 90°C로 보온하였다.

[0272] 한편, 시클로펜텐과 메탄올의 혼합액(혼합몰비: 시클로펜텐/메탄올=1.6/1)을 저장한 탱크(1)로부터 액이송하고, 가열·기화장치(2b)에 의해 90°C로 가열·기화시켜, 상압, 90°C, 유속 0.8ml/분으로 반응칼럼(3b)내에 연속적으로 이송하였다. 또한, 반응개시로부터 7시간 경과후, 반응칼럼(3c)의 한쪽 출구로부터 유출하는 반응액을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였다.

[0273] 또한, 반응개시로부터 7시간 경과후까지 반응칼럼(3c)으로부터 유출한 반응액을 모으고, 전체 용액을 비그려스 정류관을 사용하여 상압 정류함으로써, 목적으로 하는 시클로펜틸 메틸 에테르를 얻었다. 얻어진 시클로펜틸 메틸 에테르의 순도는 99% 이상이었다.

[0274] 사용한 건조 산성 이온교환수지의 종류, 수분 함유량, 시클로펜틸 메틸 에테르의 단리 수율, 메탄올의 전환율 및 시클로펜틸 메틸 에테르의 반응 선택율을 표 5에 나타내었다. 표 5에서 CPME는 시클로펜틸 메틸 에테르를 표시하고, MeOH는 메탄올을 나타낸다.

[0275] 비교예14~20

[0276] 실시예14~20에 있어서, 건조 산성 이온교환수지A2~G2 대신에, 수분 함유량 40~70중량%의 산성 이온교환수지 A1~G1을 사용하는 이외는, 실시예14~20과 동일하게 반응을 행하였다. 사용한 산성 이온교환수지의 종류, 메탄올의 전환율 및 반응 선택율을 표 5에 나타내었다. 시클로펜틸 메틸 에테르는 생성량이 미량이기 때문에 단리할 수 없었다.

표 5

	산성이온교환수지	수분 함유량 (중량%)	CPME의 단리 수 율(%)	MeOH의 전환율 (%)	반응선택율 (%)
실시예14	A2	1.5	75.5	83.6	94.9
실시예15	B2	1.5	68.9	76.2	96.2
실시예16	C2	1.5	39.9	62.2	67.5
실시예17	D2	1.5	39.4	51.9	80.9
실시예18	E2	1.5	50.1	64.1	82.4
실시예19	F2	1.5	60.0	68.3	92.5
실시예20	G2	1.5	56.2	62.7	95.3
비교예14	A1	45~50	-	0.7	82.3
비교예15	B1	55~60	-	0.6	86.5
비교예16	C1	58~68	-	0.5	80.2
비교예17	D1	46~52	-	0.3	64.3
비교예18	E1	37~43	-	0.4	74.3
비교예19	F1	50	-	0.6	79.6
비교예20	G1	46	-	0.5	75.5

[0278] 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 건조 산성 이온교환수지를 사용한 실시예14~20에서는, 수분 함유량이 30~70중량%의 산성 이온교환수지를 사용한 비교예14~20에 비하여, 시클로펜틸 메틸 에테르(CPME)의 단리 수율, 메탄올의 전환율 및 반응선택율의 모든 면에 있어서 바람직한 결과가 얻어졌다.

실시예21 반응용 용제의 제조

[0280] 실시예13에서 얻은 CPME 100부 및 시판되는 탈수제(상품:MS-4A) 10부를 교반기가 설치된 용기에 넣고, 5분간 교반한 후, 질소를 흘린 건조박스 중에서 실온에서 18시간 방치하고, CPME 중의 수분 함유량의 시간 경과에 따른 변화를 측정하였다. 측정결과를 표 6에 나타낸다.

[0281] 이어서, 탈수처리후의 CPME에, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 250ppm의 농도로 되도록 첨가하여 교반 혼합하고, 수분 함유량 25ppm의 반응용제를 얻었다(이하, 「용제A」라 약기함).

비교예21 반응용 용제의 제조

[0283] 시판되는 THF(알드리치사 제품, 순도 99.9%) 100부 및 시판되는 탈수제(품명: MS-4A) 10부를 교반기가 설치된 용기에 넣고, 5분간 교반한 후, 질소를 흘린 건조박스 중에서 실온에서 18시간 방치하여 반응용 THF를 얻었다(이하, 「용제B」라고 약기함). 또한, THF중의 수분 함유량의 시간 경과에 따른 변화를 측정한 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

[0284]

경과시간(hr)	수분 함유량(ppm)	
	CPME	THF
0	962	1024
0.5	391	532
1.0	249	412
1.5	151	310
2.0	98	278
2.5	76	265
3.0	54	258
4.0	44	242

[0285] 표 6으로부터, CPME는 THF와 비교한 경우, MS를 사용하여 보다 용이하게 탈수시킬 수 있는 것을 알았다.

실시예22 용제A를 사용하는 α, α-디메틸벤질알콜의 합성

[0287] 1M의 페닐마그네슘브로미드(PhMgBr)의 용제A 용액 40부를 질소 치환한 플라스크내에 넣고, 0°C에서 30분간 교반하였다. 이어서, 아세톤 1.74부를 용제A 70부에 용해한 용액을 0°C에서 천천히 적하하였다. 반응혼합물을 0°C에

서 1시간 교반한 후, 반응온도를 50°C로 상승시켜 1시간 더 교반하였다. 반응액을 실온으로 냉각하고, 1규정의 염산 수용액 20부를 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응혼합물을 기체크로마토그래피에 의해 분석하였을 때, 목적으로 하는 α, α -디메틸벤질알콜이 수율 85%로 얻어진 것을 알았다.

[0288] 이어서, 반응액에 물 50부를 첨가하여 액 분리하고, 유기층을 분취하였다. 얻어진 유기층을 비그럭스 정류관을 사용하여 상압 정류하여, 유출온도가 100°C~106°C의 분획을 99부 얻었다. 이것의 기체크로마토그래피에 의한 분석 결과, CPME가 99% 이상 함유되어 있었다. 이것은 재차 용매로서 사용할 수 있다.

실시예23 회수 CPME를 사용하는 α, α -디메틸벤질알콜의 합성

[0289] 실시예22에서 회수한 CPME를 재차 용매로서 사용하여, 실시예22와 동일하게 하여 α, α -디메틸벤질알콜의 제조를 행하여, α, α -디메틸벤질알콜을 수율 85%로 얻었다. 이것으로부터, 시클로펜틸 메틸 에테르는 반응용매로서 반복하여 사용할 수 있는 것을 알았다.

비교예22 용제B를 사용하는 α, α -디메틸벤질알콜의 합성

[0290] 용제A를 용제B로 대신한 이외는, 실시예22와 동일하게 하여 실험을 행하였다. 얻어진 반응혼합물을 상기와 동일한 조건의 기체크로마토그래피로 분석하였을 때, 목적 화합물은 50%의 수율로 밖에 얻어지지 않았다.

실시예24 유지류 용해성 시험

[0291] 실시예13에서 얻은 CPME에, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 250ppm 함유시킨 세정용 용제를 사용한 이외는, 실시예1과 동일하게 용해성 시험을 행하였을 때, 표 2와 동일한 결과를 얻었다.

실시예25 과산화물 생성 시험

[0292] 실시예24와 동일한 조성의 세정용 용제를, 실온에서 차광하지 않게 무색의 병에 20ml 보관하고, 과산화물의 생성 상황을 측정하였다. 과산화물의 측정은 요오드 이온 환원 적정법(JIS K 9705에 기초)에 의해 행하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

경과시간	실시예16
	과산화물(ppm)
28	1
56	5
84	5

[0293] 표 7로부터, 본 발명의 용제는 과산화물을 생성하기 어렵고, 보존안전성이 우수한 것을 알았다.

산업이용 가능성

[0294] 본 발명의 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 함유하여 이루어지는 용제는, (1) 여러가지 유기용제와 혼합하고, 유지, 로진, 천연수지의 용해력이 우수하고, (2) 염소나 불소 등의 할로겐원자를 가지고 있지 않기 때문에, 대기중에서 분해하여도 오존층에 악영향을 미치지 않으며, (3) 적당한 비접을 가지므로, 세정용제로서의 취급성도 우수하고, (4) 반응용제로서 사용후의 회수성이 우수하고, 또한 그리너르 반응 등의 유기화학반응에 사용된 경우, 목적물을 양호한 수율로 제조하고, 또한, (5) 추출작업효율 및 환원안전성의 면에서 우수하다. 따라서, 본 발명의 용제는 전자부품, 정밀기계부품 등의 세정용제, 여러가지 화학반응의 반응용제, 혼합물로부터 목적으로 하는 유기물을 추출하는 추출용제, 전자·전기재료의 용제 및 박리제로서 유용하다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의하면, 목적으로 하는 시클로알킬 알킬 에테르 화합물을 공업적으로 유리하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

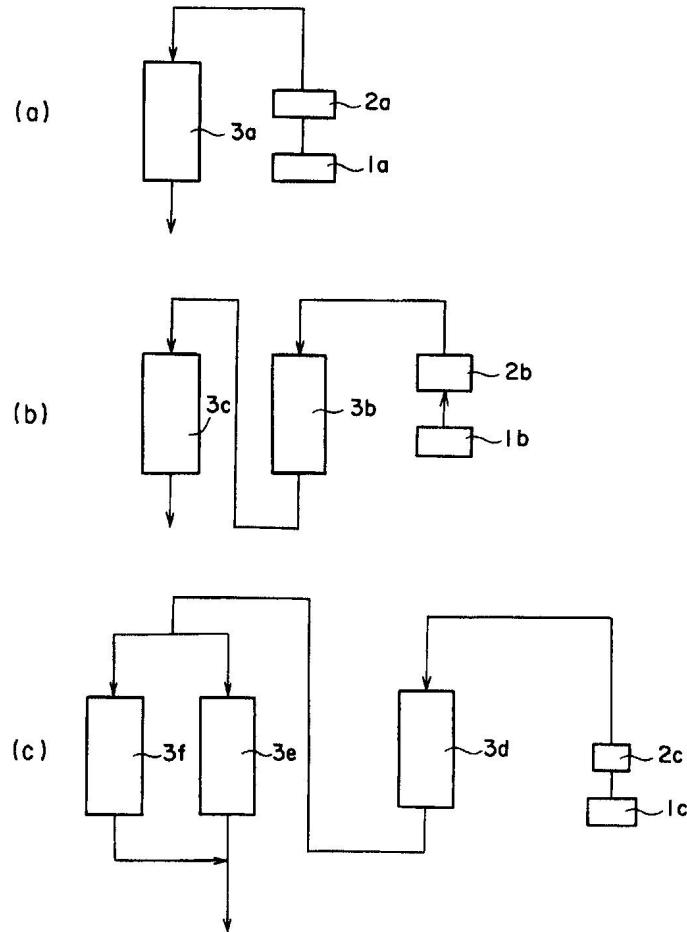
[0300] 도 1은 본 발명의 제조방법을 실시하기 위한 반응장치의 모식도;

[0301] 도 2는 본 발명의 제조방법을 실시하기 위한 반응장치의 모식도;

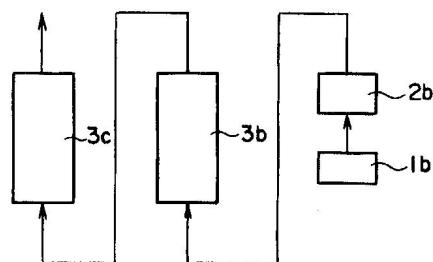
[0302] 도 3은 본 발명의 제조방법을 실시하기 위한 반응장치와 증류장치를 조합한 장치의 모식도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

