



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월16일
(11) 등록번호 10-0776703
(24) 등록일자 2007년11월08일

(51) Int. Cl.

C07C 245/12 (2006.01)

(21)	출원번호	10-2001-7008907
(22)	출원일자	2001년07월13일
	심사청구일자	2004년03월10일
	번역문제출일자	2001년07월13일
(65)	공개번호	10-2001-0101530
	공개일자	2001년11월14일
(86)	국제출원번호	PCT/FR2000/00002
	국제출원일자	2000년01월07일
(87)	국제공개번호	WO 2000/42000
	국제공개일자	2000년07월20일
(88)	국내등록번호	

(30) 우선권주장
9000391 1999년01월15일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP10-101635 A

JP50-105614 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

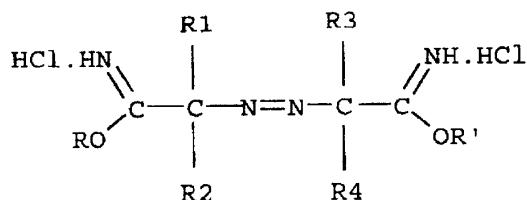
심사관 : 신건일

(54) 아조이미노에테르와 아조카르복실산 에스테르의 제조방법 및 신규의 혼합형 아조카르복실산 에스테르

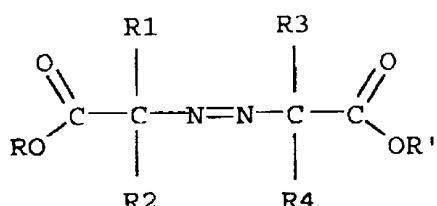
(57) 요약

본 발명은 방향족 용매를 사용하여 아조니트릴을 알코올 및 염산과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 알코올로 메탄올을 사용하는 경우에는 아조니트릴에 대한 염산의 몰비($R=염산/아조니트릴$)가 2를 초과하고($R>2$), 알코올로서 에탄올 또는 그 이상의 탄소수 3-10인 알코올을 사용하는 경우에는 아조니트릴에 대한 염산의 몰비가 3을 초과하는($R>3$)것을 특징으로 하는 아조이미노에테르 염산염의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계 및 합성한 아조이미노에테르 염산염의 존재하에 가수분해시키는 단계를 포함하는 아조카르복실산 에스테르의 제조방법에 관한 것이다. 상기한 방법은 아조카르복실산 에스테르의 액체 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명은 또한 하기 일반식 (Ⅱ')의 혼합형 아조이미노에테르염에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하기 일반식 (Ⅲ')의 혼합형 아조이미노카르복실산 에스테르에 관한 것이다.

일반식(II')



일반식(III')



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 용매를 사용하여 아조니트릴을 알코올 및 염산과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 알코올로 메탄올을 사용하는 경우에는 아조니트릴에 대한 염산의 몰비(R=염산/아조니트릴)가 2를 초과하고(R>2), 알코올로서 에탄올 또는 탄소수 3-10인 알코올을 사용하는 경우에는 아조니트릴에 대한 염산의 몰비가 3을 초과하는(R>3)것을 특징으로 하는 아조이미노에테르 염산염의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 아조니트릴은 염소와 상응하는 히드라조니트릴의 반응에 의해 인 시츄(in situ)에 생성된 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 용매는 툴루엔, 클로로벤젠, 크실렌 및 벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 용매는 클로로벤젠임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1항, 제 2항 및 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알코올은 에탄올임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 사용된 알코올은 알코올의 혼합물로 이루어진 것임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 혼합물은 메탄올을 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

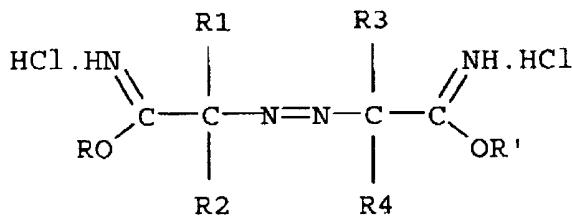
청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 혼합물은 메탄올과 에탄올을 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1항, 제 2항, 제 4항, 제 7항 및 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아조이미노에테르 염산염은 하기 일반식(II)로 표시되는 화합물임을 특징으로 하는 제조방법.

일반식(II)



(식중,

R1, R2, R3 및 R4는, 같거나 다른 것으로, 히드록실기, C₁~C₆ 알콕시기 또는 할로겐 치환기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₉ 알킬기;

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는

비치환된 C₈~C₆ 사이클로알킬기;

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아르알킬(aralkyl)기; 및

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아릴기로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이고,

R1-R2 및 R3-R4 조합 중 적어도 하나가 선택적으로 지방족고리를 형성하는 것이 가능하며,

R과 R'는 같거나 다른 것으로, 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₀ 지방족 라디칼로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이다.)

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 일반식 (II)의 R과 R'는 서로 다른 것으로, 직쇄의 C₁~C₄ 지방족 라디칼임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 일반식 (II)의 R1, R2, R3 및 R4가 C~C₄의 알킬기임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제 1항, 제 2항, 제 4항, 제 7항 및 제 8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계 및 합성된 아조이미노에테르 염산염을 물의 존재하에 가수분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 아조카르복실산 에스테르의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 가수분해는 15~50°C의 온도에서 반응 혼합물에 물을 연속적으로 첨가하거나, 물에 반응 혼합물을 첨가하는 것에 의해 수행되는 것임을 특징으로 하는 제조방법,

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 합성 단계 후에, 아조이미노에테르 염산염을 여과에 의해 분리하고, 유기용매로 세척한 다음, 15~50°C의 온도에서 여과 고형물을 물에 서서히 첨가하는 것에 의해 가수분해시킴을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제 9항의 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계; 물의 존재하에 수득된 염을 가수분해하는 단계; 및 얻어진 에스테르를 포함하는 유상을 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 아조카르복실산 에스테르의 액체 조성물의 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 알코올로서 2 종류의 알코올을 사용하는 경우, 사용되는 2 종류의 알코올 중 중량이 더 큰 알코올을 먼저 반응시키고, 그 중 중량이 더 작은 알코올을 나중에 반응시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

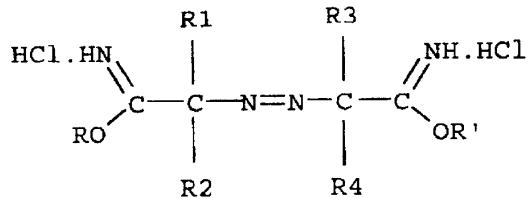
청구항 21

제 12항의 방법에 의한 아조카르복실산 에스테르를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합 개시제의 제조방법.

청구항 22

하기 일반식(II')로 표시되는 혼합형 아조이미노에테르염.

일반식(II')



(식종,

R1, R2, R3 및 R4는, 같거나 다른 것으로, 히드록실기, C₁~C₆ 알콕시기 또는 할로겐 치환기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₃~C₆ 사이클로알킬기;

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₃~C₆ 사이클로알킬기;

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아르알킬(aralkyl)기; 및

C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아릴기로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이고,

R1-R2 및 R3-R4 조합 중 적어도 하나가 선택적으로 지방족고리를 형성하는 것이 가능하며,

R과 R'는 서로 다른 것으로, 칙체 또는 분자체의 C₁~C₁₀ 지방족 라디칼로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이다.)

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 일반식(II')에서 R은 메틸기이고, R'는 에틸기임을 특징으로 하는 아조이미노에테르염.

청구항 24

제 22항 또는 제 23항에 있어서, 상기 일반식(II')에서 R1, R2, R3 및 R4는 C₁~C₄의 알킬기임을 특징으로 하는 아조이미노에테르염.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 아조이미노에테르(염산염 형태)의 제조방법 및 이를 중합반응에서 자유 라디칼 개시제로 사용되는 아조카르복실산 에스테르로 가수분해하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 혼합형 아조이미노에테르 및 이로부터 유도된 혼합형 아조카르복실산 에스테르에 관한 것이다.

배경기술

<2> 종래, 아조카르복실산 에스테르는 피너반응(pinner reaction)에 의해 염산 존재하에서 알코올과의 반응으로 아조니트릴을 변환시켜 그에 상응하는 아조이미노에테르 염산염을 제조하는 제 1단계 및 상기 1단계에서 수득된 염산염을 물의 존재하에 가수분해하는 제 2단계로 구성되는 두 단계 공정에 의해 제조되어 왔다.

<3> 그러나, 이러한 제조방법은 공업적 규모로 제조하기에는 전적으로 부적합한 문제점이 다수 존재하였다. 이는 이 방법이 너무 고가이고, 제어가 곤란하며, 최종생성물의 정제 또한 곤란하고 과량의 알코올을 필요로 하기 때문이다. 게다가, 수율 또한 부적합했으며 최종생성물의 순도 또한 만족스럽지 못했다. 이러한 제조방법의 예로, 「de chimie organique」지 1965년판 1632~1633면에 G.A. Mortimer의 "중합반응 개시제의 합성시 중간체로 사용되는 디메틸 아조비스이소부티레이트의 제조"에 관한 것이 개시되어 있다.

<4> 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 수 개의 해결책이 제시됨에 따라 아조카르복실산 에스테르를 공업적 규모로 제조할 수 있게 되었다.

<5> 상술한 제조방법에 따르면 수율이 증가하는 동시에 반응시간이 대폭적으로 단축되며, 아조다이이소부티르산 에스테르와 수상과의 상분리가 단시간에 더욱 선명하게 이루어진다는 결과가 독일특허공개 제2,254,572호에 개시되어 있다. 상기한 독일특허에 따르면, 상기한 개선효과는 수용성 환형 에테르(cyclic ether) 및/또는 저분자량의 수용성 디올 및/또는 에테르디올이나 선형으로서 분자량 1800 이하의 저분자이고, 지방족 C₁~C₆ 알코올에 대하여 0.001~11.0중량%를 차지하는 폴리에테르디올의 존재하에 피너변환을 수행함으로써 얻어질 수 있다.

<6> 유럽특허공개 제 80,275호에 따르면, 피너반응에 의해 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) [2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)]과 관련화합물은 에테르기를 포함하는 화합물 존재하에서 반응한다면 알코올을 화학량론적 양만큼만 사용하더라도 우수한 수율을 얻도록 변환될 수 있다. 반응혼합물중의 염산농도를 증가시키는 경우 변환은 더 급속히 진행(수율 및/또는 선택도가 증가하는 것은 아님)될 것이라고 개시되어 있다. 그러나, 에테르의 존재로 인하여 여러 가지 문제점이 야기되며, 특히 제조 후 분리 및 처리와 관련한 여러 가지 문제점이 야기된다.

<7> 유럽특허공개 제 230,586호에 따르면, 아조이미노에테르는 히드라조니트릴(hydrazonitrile)의 할로겐화/산화 및 아조니트릴의 이미노에테르화 발생동안 매우 용이하게 제어할 수 있는 반응에 의해 단일용기에서 단일단계반응으로 제조될 수 있다. 상기 유럽특허에 따른 제조방법은 염산(인 시츄(in situ)에 형성됨) 존재하에 시아노기를 이미노에테르기로 전환할 수 있는 알코올의 존재하에 염소와 히드라조니트릴을 반응시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 및 그외 다양한 용매 등과 같이 할로겐화/산화 및 이미노에테르화에 사용되는 용매의 존재하에 비수용성계에서 수행된다. 사용되는 알코올 양은 이론적 요구량 및 이 요구량의 1.2배 사이의 범위에서 변화시키며, 염소의 양은 이론적 양 및 극소 초과량과의 사이에서 변화시킨다. 아조이미노에테르 염산염에 상응하는 최종반응생성물은 가수분해에 의해 아조에스테르로 변환될 수 있다.

<8> 그러나, 상기한 문헌 중 어떤 문헌에도 공업적 규모로 사용될 수 있고, 서투른 분리기술조차 불필요하며, 고수율 및 만족스러운 순도를 제공할 수 있는 그러한 방법은 제공되지 않는다.

<9> 상기한 목적을 달성하기 위하여 연구한 결과, 본 출원인 회사는 상기한 목적을 달성할 수 있는 신규한 아조이미

노에테르염 및 그에 상응하는 아조카르복실산 에스테르의 제조방법을 발명하기에 이르렀다. 본 발명은 피너반응에 의해 아조니트릴을 변환시켜 아조이미노에테르염을 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에서 반응은 방향족 용매를 사용하여 과량의 염산 존재하에서 수행된다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명의 주목적은 방향족 용매를 사용하여 아조니트릴을 알코올 및 염산과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 알코올로 메탄올을 사용하는 경우에는 아조니트릴에 대한 염산의 몰비(R)는 2를 초과하고($R > 2$), 알코올로서 에탄올 또는 탄소수 3-10인 알코올, 즉 에탄올 보다 탄소수가 많은(탄소수 3-10) 알코올을 사용하는 경우 몰비(R)는 3을 초과하는($R > 3$)것을 특징으로 하는 아조이미노에테르 염산염의 제조방법을 제공하는 것이다.

<11> 특정 실시예에 따르면, 아조니트릴은 염소와 상응하는 히드라조니트릴(hydrazonitrile)의 반응으로 인 시츄(*in situ*)에 생성된다.

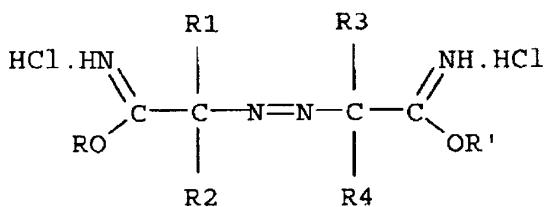
<12> 다른 실시예에 따르면, 용매는 툴루엔, 클로로벤젠, 크실렌 및 벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 것이며, 상기 클로로벤젠은 아조니트릴이 인 시츄(*in situ*)에서 형성될 때 사용되는 것이 바람직하다.

<13> 또 다른 실시예에 따르면, 알코올로서 에탄올이 사용된다.

<14> 일 실시예에 따르면, 사용되는 알코올은 알코올 혼합물로 이루어지는데, 특히 메탄올을 포함하는 혼합물 또는 메탄올과 에탄올을 포함하는 혼합물로 이루어진는 것이 바람직하다.

<15> 본 발명에 따른 제조방법의 일 실시예에 따르면, 하기 일반식 (II)로 표시되는 아조이미노에테르 염산염을 제공하는 것이다.

<16> 일반식 (II)



<17> (식중,

<18> R1, R2, R3 및 R4는, 같거나 다른 것으로, 히드록실기, C₁~C₆ 알콕시기 또는 할로겐 치환기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C~C₉(바람직하게는 C₁~C₄)알킬기;

<19> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₈~C₆ 사이클로알킬기;

<20> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아르알킬(aralkyl)기; 및

<21> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아릴기로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이고,

<22> R1-R2 및 R3-R4 조합 중 적어도 하나가 선택적으로 지방족고리를 형성하는 것이 가능하며,

<23> R과 R'는 같거나 다른 것으로, 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₀ 지방족 라디칼, 바람직하게는 C₁~C₄ 지방족 라디칼로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이다.)

<24> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 일반식 (II) 중 R과 R'는 서로 다른 것으로, 직쇄 C₁~C₄ 지방족 라디칼 중에서 선택된다.

<25> 특정 실시예에 따르면, R1, R2, R3 및 R4는 C~C₄ 알킬기이다.

<26> 본 발명의 또 다른 목적은 상기에 정의된 바와 같은 제조방법에 의해 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계 및 물 존재하에 상기에서 합성된 아조이미노에테르 염산염을 가수분해하는 단계를 포함하는 아조카르복실산 에스테르의 제조방법을 제공하는 것이다.

<27> 일 실시예에 따르면, 가수분해는 15~50°C의 온도에서, 바람직하게는 약 30°C의 온도에서 반응혼합물에 물을 계속적으로 첨가하거나 물에 반응혼합물을 혼합하여 이루어진다.

<28> 아조카르복실산 에스테르 제조방법의 특정 실시예에 따르면, 합성단계 후, 아조이미노에테르 염산염을 여과하고 유기용매로 세척한 후, 15~50°C의 온도에서, 바람직하게는 25~35°C의 온도에서 물에 여과 고형물을 서서히 첨가하여 가수분해하였다.

<29> 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 바와 같은 공정에 의해 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계; 물의 존재하에 수득된 염을 가수분해하는 단계 및 에스테르를 포함하는 유상을 분리하는 단계로 이루어지는 아조카르복실산 에스테르 액체 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

<30> 이러한 제조방법의 특정 실시예에 따르면, 사용되는 알코올 중 중량이 큰 알코올을 1단계로 먼저 반응시킨 후, 이어서 중량이 작은 알코올을 2단계로 반응시킨다.

<31> 또한, 본 발명은 상술한 공정에서 수득가능한 아조카르복실릭에스테르의 액체 조성물 및 특히 -20~20°C 온도에서 액상인 조성물을 포함한다.

<32> 일 실시예에 따르면, 액체 조성물은 사용되는 제 1 알코올의 제 1 대칭성(symmetric) 에스테르, 제 2 알코올의 제 2 대칭성 에스테르 및 제 1 알코올과 제 2 알코올의 혼합형 에스테르를 포함한다. 본 실시예에 따르면, 상기 제 1 대칭성 에스테르는 메틸 대칭성 에스테르이며, 상기 제 2 대칭성 에스테르는 에틸 대칭성 에스테르이고, 상기 혼합형 에스테르는 메틸/에틸 에스테르이다.

<33> 본 발명의 또 다른 주목적은 상술한 바와 같은 아조카르복실산 에스테르의 제조방법에 의해 아조카르복실산 에스테르의 합성하는 단계를 포함하는 중합반응 개시제의 제조방법을 제공하고, 적절한 경우 상기 에스테르를 공지된 공정에 의해 개시제로 변환하는 것이다.

<34> 본 발명의 또 다른 목적은 하기 일반식(II')로 표시되는 혼합형 아조이미노에테르염을 제공하는 것이다.

<35> 일반식(II')

$$\begin{array}{c}
 \text{HCl} \cdot \text{HN} \quad \text{R1} \quad \text{R3} \\
 \diagup \quad \diagdown \quad | \quad | \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{NH} \cdot \text{HCl} \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{RO} \quad \text{R2} \quad \text{R4} \quad \text{OR}' \\
 \end{array}$$

<36> (식중,

<37> R1, R2, R3 및 R4는, 같거나 다른 것으로, 히드록실기, C₁~C₆ 알콕시기 또는 할로겐 치환기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₉(바람직하게는 C₁~C₄)알킬기;

<38> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₃~C₆ 사이클로알킬기;

<39> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아르알킬(aralkyl)기; 및

<40> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아릴기로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이고,

<41> R1-R2 및 R3-R4 조합 중 적어도 하나가 선택적으로 지방족고리를 형성하는 것이 가능하며,

<42> R과 R'는 서로 다른 것으로, 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₀ 지방족 라디칼, 바람직하게는 C₁~C₄ 지방족 라디칼로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이다.)

<43> 본 발명은 바람직하게는 아조이미노에테르 염에 관한 것으로, 염중 R은 메틸기를 나타내고, R'는 에틸기를 나타내며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 바람직하게는 C₁~C₄ 알킬기를 나타낸다.

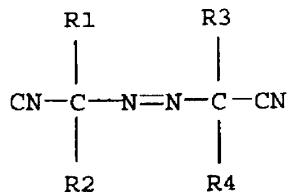
<44> 본 발명의 또 다른 주목적은 상기에 정의된 바와 같은 혼합형 아조이미노에테르 염으로부터 수득되는 아조카르복실산 에스테르를 제공하는 것이다.

<45> 본 발명의 또 다른 주목적은 상술한 바와 같은 제조방법에 의해 상응하는 아조이미노에테르 염산염을 합성하는 단계 및 이러한 목적을 위하여 적합한 임의의 공지된 공정에 의해 알코올의 존재하에 상기 염을 암모니아 또는 아민과 반응시키는 단계를 포함하는 아조구아닐(azoguanyl) 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

<46> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<47> 본 발명에 따른 아조이미노에테르 염산염의 제조방법에서, 피너 변환 반응에서 출발물질로서 사용된 아조니트릴은 대칭형 또는 비대칭형일 수 있다. 이러한 아조니트릴의 예로서 하기에 일반식 (I)로 표시되는 아조니트릴이 제시될 수 있다.

<48> 일반식 (I)



<49> (식중,

<50> R₁, R₂, R₃ 및 R₄는, 같거나 다른 것으로, 히드록실기, C₁~C₆ 알콕시기 또는 할로겐 치환기 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₉(바람직하게는 C₁~C₄)알킬기;

<51> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₈~C₆ 사이클로알킬기;

<52> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아르알킬(aralkyl)기; 및

<53> C₁~C₆ 알킬기, C₁~C₆ 알콕시기, 히드록실기 또는 할로겐 중 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환 또는 비치환된 C₇~C₁₂ 아릴기로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이고,

<54> R₁-R₂ 및 R₃-R₄ 조합 중 적어도 하나가 선택적으로 지방족고리를 형성하는 것이 가능하다.)

<55> 아조니트릴의 구체적인 예로서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2' -아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) [2,2' -azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) 및 1,1' -아조비스(1-시아노사이클로헥산) [1,1' -azobis(1-cyanocyclohexane)가 있다.

<56> 피너 변환 반응시 사용된 알코올로는 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₀ 지방족 알코올이 있는데, 특히 직쇄의 알코올이 바람직하고, 특히 C₁~C₄ 알코올이 바람직하다. 특히, 에탄올 및/또는 메탄올이 바람직하다. 상기 알코올은 화학양론적 요구량과 동일양 또는 극소 초과량으로, 즉 이론적 양의 1.5배까지 사용된다. 본 발명에서 "알코올"은 또한 상기에 정의된 바와 같은 알코올 혼합물을 의미하는데, 바람직하게는 적어도 메탄올을 포함하는 혼합물을 의미한다. 이러한 전제요건에 따라 에스테르 혼합물이 제조된다. 예를 들어 반응물로서 메탄올/에탄올 혼합물이 사용된다면, 메틸에스테르, 에틸에스테르 및 에틸/메틸 혼합형 에스테르가 제조된다. 또한 알코올 혼합물로는 예를 들어 메탄올/에탄올/프로판올 혼합물과 같은 2종 이상의 알코올의 혼합물도 포함된다.

<57> 염산은 화학양론적 요구량에 비해 과량으로 사용된다. 본 출원인 회사는 첫째, 염산이 지나치게 과량으로 투여되며(예를 들어, 이론적 양의 3배까지), 둘째, 염산의 첨가량은 피너 변환 단계에서 사용되는 알코올의 성질에 의존하는 것임을 알았다. 염산/아조니트릴 몰비(R)는 알코올로서 메탄올이 사용될 때 2를 초과하였으며($R > 2$), 알코올로서 에탄올이나 고급 알코올(탄소수 3-10인 알코올)이 사용될 때 3을 초과($R > 3$)하였다. 알코올 혼합물이 사용될 경우에 몰비(R)는 각 알코올 개개에 대한 R의 가중평균이값이다. 예를 들어, 50/50몰인 메탄올/에탄올 혼합물의 경우에, 혼합물의 염산/아조니트릴 몰비(R)는 일반적으로 $R \geq (2+3)/2 = 2.5$ 인 상태를 나타낸다. 알코올로서 메탄올이 사용될 경우에 R은 2~6이고, 에탄올이 사용될 경우에는 3~6이며, 고급 알코올, 즉 에탄올 보다 탄소수가 많은 알코올이 사용될 경우에는 4~6이다.

<58> 방향족 용매로는 비교적 저온, 감압하에서 반응종결시에 제거될 수 있도록 휘발성이 강한 임의의 할로겐화 또는 비할로겐화 방향족 용매가 사용될 수 있다. 특별히 적합한 용매는 클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 벤젠을 포함한다.

<59> 피너 변환 반응은 일반적으로 10~40°C 온도에서, 바람직하게는 15~25°C 온도에서 아조니트릴의 성질과 상기 반응온도에 따라 반응시간이 다양한데, 대개는 8~24시간 동안 수행한다. 본 발명에 따른 변환 반응은 일반적으로 하기의 방법에 따라 수행된다: 용매와 알코올을 혼합한 후, 상기 혼합물에 아조니트릴을 첨가한다. 이어 상기 반응혼합물에 무수 염산을 10~40°C의 온도, 바람직하게는 15~25°C의 온도를 유지하면서 공지된 방법에 따라 요구량 만큼 첨가한다. 이러한 공정은 압력이 없어도 압력하에서처럼 용이하게 수행될 수 있다.

<60> 특정 구현예에 따르면 아조니트릴은 유럽특허공개 제 230586호에 기재된 바와 같이 염산의 존재하에 시아노기를 이미노에테르기로 변환할 수 있는 알코올과 염소를 반응시킴으로써 상응하는 히드라조니트릴로부터 인 시츄(in situ)에서 제조된다. 그러나, 이 문현에 기재된 것과는 대조적으로, 상기 반응은 피너 변환과 관련하여 상기에 정의된 바와 같이 과량의 염산 존재하에서 수행되어야 한다. 여기에서, R은 (인 시츄(in situ)에서 형성된 염산과 첨가된 염산의 합)/히드라조니트릴을 나타낸다.

<61> 본 발명의 반응은 탈수 히드라조니트릴에 대하여 수행될 수 있지만 본 출원인의 회사는 함수 히드라조니트릴을 원료로 하여 수행할 수 있다는 것을 증명하였다. 이러한 경우에, 수분은 반응용매에 함수 히드라조니트릴을 용해시킨 후 침전시킨 다음 수상을 분리함으로써 제거된다. 용매에 용해된 잔여수분은 알코올 및 다른 반응물을 첨가하기 전에 아조트로픽 엔트레인먼트(azotropic entrainment)함으로써 제거될 수 있다.

<62> 게다가, 인 시츄(in situ)에서 반응이, 할로겐화 용매, 특히 염소화 용매, 바람직하게는 클로로벤젠의 존재하에 수행될 때 아조이미노에테르 염이 제조될 동안 독성 염소화 유도체가 생성되지 않는다.

<63> 따라서, 수득된 아조이미노에테르 염산염은 일반적으로 하기 일반식(Ⅱ)로 표시된다.

<64> 일반식 (II)

$$\begin{array}{c}
 \text{HCl} \cdot \text{HN} \quad \text{R1} \quad \text{R3} \\
 \diagup \quad \diagdown \quad | \quad | \\
 \text{C} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{NH} \cdot \text{HCl} \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{RO} \quad \text{R2} \quad \text{R4} \quad \text{OR}' \\
 \end{array}$$

<65> (식중, R1, R2, R3 및 R4는 상기에서 정의된 바와 동일하고,

<66> R와 R'는 같거나 다른 것으로, 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₀, 바람직하게는 C₁~C₄ 지방족 라디칼로 이루어진 군에서 적의하게 선택된 것이며, 바람직하게는 R과 R'는 다르다.)

<67> 상기 아조이미노에테르 염 중 R1, R2, R3, R4 및 R, R'는 더욱 바람직하게는 C~C₄ 알킬기이다.

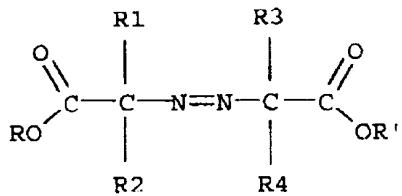
<68> 제조된 아조이미노에테르 염산염은 이러한 목적을 성취하기에 적합한 임의의 공지 공정에 따라 알코올의 존재하에 암모니아 기체 또는 1차 또는 2차 아민과 반응하여 아조구아닐(azoguanyl)형의 화합물을 제조하는데 사용될 수 있다.

<69> 또한, 제조된 아조이미노에테르 염산염은 하기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 아조카르복실산 에스테르를 제조하는

데 사용될 수 있다.

<70>

일반식 (III)



<71>

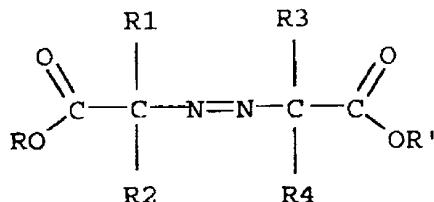
(식중, R1, R2, R3, R4, R 및 R'는 아조이미노에테르 염과 관련하여 상기에서 정의된 바와 동일하다.)

<72>

본 발명의 또 다른 주목적은 하기 일반식(III')로 표시되는 혼합형 아조카르복실산 에스테르를 제공하는 것이다.

<73>

일반식(III')



<74>

(식중, R1, R2, R3, R4, R 및 R'는 혼합형 아조이미노에테르 염과 관련하여 상기에서 정의된 바와 동일하다(즉, R과 R'는 서로 상이하다)).

<75>

이들 에스테르를 제조하기 위하여, 아조니트릴의 변환 종결(CN 밴드를 적외선 분석하여 반응종결을 판단함)시에, 필요에 따라 여과에 의해 아조이미노에테르 염을 분리한 후 가수분해한다. 반응의 종결시, 두 상이 명확이 구분된다. 두 상이 완전 분리될 때까지 침전에 의한 분리가 발생된다. 수증은 제거되고, 잔존하는 유기층에는 아조카르복실산 에스테르가 포함되어 있으며, 감압하에 농축시켜 용매를 제거한다. 가수분해 후 최종 생성물을 분리시키는 또 다른 방법은 감압하에서 물을 사용하여 아조트로픽 엔트레인먼트에 의해 반응용매를 제거한 후, 침전시켜 상부 유기층을 분리시키는 것이다.

<76>

만족스런 순도를 갖는 최종 생성물을 제조하기 위하여, 최종생성물중에 잔존하는 아조니트릴, 즉 독성이 강한 아조니트릴의 분해 생성물(특히, 테트라메틸숙시노니트릴 형태와 2,2'-아조비스이소부티로니트릴의 경우임)의 양을 최소화하는 것이 중요하다. 여과에 의해 아조이미노에테르 염산염을 분리하고, 유기용매(사이클로헥산 또는 톨루엔)로 세척하는 경우, 아조니트릴이 이들 용매에 용해되어 정제된다. 가수분해는 15~50°C 온도, 바람직하게는 25~35°C 온도에서 물에 여과 고형물을 서서히 첨가함으로써 연속적으로 수행될 수 있다.

<77>

한편, 안정도가 낮은 생성물의 여과과정을 생략하기 위하여, 본 출원인 회사는 반응용매에서 아조이미노에테르 염산염의 혼탁액에 물을 첨가하거나 온도를 제어하면서, 예를들어 15~50°C의 온도, 바람직하게는 25~35°C의 온도로 제어하면서 물에 상기 혼탁액을 첨가하는 것에 의해 가수분해하는 것을 개발하였다.

<78>

본 발명은 또한 아조카르복실산(혼합형 및/또는 대칭형) 에스테르의 액체 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 제조방법은 상술한 바와 같은 알코올 혼합물의 존재하에 상응하는 히드라조니트릴로부터 아조니트릴을 인 시츄(in situ)에 합성하거나 아조니트릴을 반응시킴으로써 아조이미노에테르 염을 합성시키는 단계, 상기 염을 가수분해하는 단계 및 임의의 적절한 종래기술에 의해 에스테르를 포함하는 유기층을 분리하는 단계를 포함한다. 제조된 액체 조성물은 실온에 가까운 온도에서 액체이며, 어떤 경우엔 -20°C의 저온에서도 액체이므로 취급이 용이하고, 더스트를 방출하지 않으며, 비독성이고, 시아노기를 포함하지 않는다. 이러한 조성물을 합성하기 위하여 아조카르복실산 에스테르의 제조방법과 관련하여 설명된 다양한 방법들은 적용될 수 있다(아조이미노에테르 염산염 혼탁액에 물을 첨가하거나, 물에 상기 혼탁액을 첨가하거나 또는 아조이미노에테르 염산염을 여과하고 물에 여과 고형물을 첨가하는 것). 출발물질로 아조니트릴을 사용하는 대신에, 히드라조니트릴을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 경우에 바람직하게는 반응용매로서 클로로벤젠이 사용된다. 2 종류의 알코올을 사용하여 혼합형 에스테르의 형성을 촉진하는 한 방법은 제 1단계에서 사용되는 2 종류의 알코올 중 중량이 더 큰

알코올(heaviest alcohol)을 먼저 반응시킨 다음, 제 2단계에서 사용되는 2 종류의 알코올 중 중량이 더 작은 알코올(lightest alcohol)을 나중에 반응시키는 것이다. 본 출원인 회사는 또한 혼합형 에스테르의 이러한 합성 법은 또한 출발물질로서 첨가된 알코올과 동일 혼합물에 대하여 첨가된 과량의 염산 양에 의존한다는 것을 증명하였다.

<79> 본 발명의 또 다른 주목적은 상술한 바와 같은 제조공정에 의해 아조카르복실산 에스테르의 합성 단계를 포함하는 중합반응 개시제의 제조방법에 관한 것으로서, 적합하다면, 공지된 제조방법에 의해 이들 에스테르를 개시제로 변환시킨다. 본 발명은 또한 상응하는 알코올 및 아세테이트 및 상응하는 알칸, 산, 아미드 등과 같은 아조카르복실산 에스테르로부터 유도될 수 있는 모든 화합물의 제조에 적용된다.

<80> 더욱 바람직하게는 혼합형 아조이미노에테르 염은 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 n-부탄올, 바람직하게는 적어도 메탄올을 포함하는 혼합물로부터 선택된 알코올 혼합물로부터 유도된 것이다.

<81> 이들 혼합형 에테르로부터 수득된 아조카르복실산 에스테르 또한 본 발명의 범위에 속한다.

<82> 단지 설명을 위하여 다음의 실시예들을 제공하지만, 이들예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

<84> 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 164g(1몰)을 톨루엔 600g과 메탄올 76.8g 또는 에탄올 110.4g(2.4몰)을 포함하는 혼합물에 첨가하였다. 염산 기체를 15~20°C로 냉각하면서 4~5시간에 걸쳐 부가하였다. 혼합물을 약 20°C의 온도에서 16시간 동안 교반하면서 방치하였다.

<85> 혼합물을 여과하고, 여과 고형물을 시클로헥산 100g으로 2회 세척하였다. 아조이미노에테르 염산염 케이크를 약 30°C의 온도에서 600g의 물에 서서히 첨가하였다. 약 30°C의 온도에서 1시간 동안 교반한 후, 반응혼합물을 약 10°C로 냉각하였다. 시클로헥산 100g을 사용하여 수상을 침전시키고 추출하는 것에 의해 유기상을 분리하여, 수상 및 유기상을 분리하였다. 따라서, 분리된 유기상을 모은 다음, 약 35°C에서 감압하에 농축하였다.

<86> 이 공정은 하기 표 1의 다양한 HCl/아조니트릴 몰비를 가지고 수행하였다. 수득한 아조에스테르의 수율 및 알코올의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<87>

알코올	R비율: HCl/아조니트릴	아조에스테르 수율(%)
메탄올	2.0	86
	2.6	90.5
	3.0	91.0
에탄올	2.0	25.0
	2.6	52.0
	3.2	60.0
	4.0	84.0
	4.4	91.0
	4.8	91.0

<88> 이 결과들은 HCl/아조니트릴 비율이 반응 수율에 영향을 많이 미친다는 것과, 수율이 알코올의 특성에 의존한다는 것을 명백하게 설명한다.

<89> 이 결과들은 또한 하기 실시예 2에서 알코올을 특성을 변화시키면서 EP 230 586에 개시된 아조이미노에테르의 합성예를 실시하는 것에 의해 확인되었다.

실시예 2

<91> 2,2'-히드라조비스이소부티로니트릴 166g(1몰)을 톨루엔 640g과 메탄올 76.8g 또는 에탄올 110.4g(2.4몰)을 포함하는 혼합물에 첨가하였다. 15~20°C로 냉각하면서 74.6g의 염소(1.05몰, 히드라조니트릴 1몰과 반응하여, 염산(HCl) 2.0몰 인 시츄(in situ) 생성)을 첨가하였다. 혼합물을 25°C에서 5시간 동안 교반한 후, 약 20°C에서

15시간 동안 교반하였다. 그 다음 단계들은 상기 실시예에 기재된 것과 동일한 작동 조건하에서 수행하였다.

<92> 이 실시예에서 HCl/아조니트릴 비율은 약 2.6이고, 이 값은 인 시츄(*in situ*) 생성된 2.0몰과 첨가된 0.6몰의 합과 일치한다.

<93> 메탄올을 사용하였을 경우, 아조에스테르의 수율은 88%이고, 반면에 에탄올을 사용하였을 경우에는 단지 25%이다.

<94> 동일한 시험을 염소화후에 염산을 첨가(메탄올의 경우에는 0.6몰, 에탄올의 경우에는 2.4몰, 그 결과 R비율 각각 약 2.6과 4.4임)하면서 히드라조화합물로부터 출발하여 수행하는 것에 의해 아조에스테르 수율을 각각 91% 및 90%로 수득하는 것이 가능하다. 이 경우, 염소의 첨가후에, 메탄올을 사용한 시험에서는 15~20°C의 온도에서 약 1시간에 걸쳐 염산 21.9g(0.6몰)을 첨가하고, 에탄올을 사용한 시험에서는 15~20°C의 온도에서 약 2시간에 걸쳐 염산 87.6g(2.4몰)을 첨가하였다. 그 다음, 혼합물을 20°C에서 15시간 동안 교반하면서 방치하고, 상기 실시예에 기재된 방법과 동일한 방법으로 그 다음 단계를 수행하였다.

실시예 3

<96> 히드라조비스이소부티로니트릴의 용해물을 얻기 위해서 약 35°C로 가열하면서 함수의 2,2'-히드라조비스이소부티로니트릴 200g(1몰)을 톨루엔 600g에 첨가하였다. 저부 수상, 즉, 31g을 침전에 의해 분리하였다. 톨루엔에 용해된 물을 진공하에서 아조트로픽 엔트레인먼트로 제거하였다. 에탄올 110.4g(2.4몰)과 염소화 촉매로 사용된 브롬화나트륨 0.2g을 첨가하였다. 그 다음, 약 20°C로 냉각하면서 염소 74.6g(1.05몰, 그 결과, 염산 2.0몰 인 시츄(*in situ*) 생성)을 2시간에 걸쳐 첨가하고, 그 다음, 3시간에 걸쳐 염산 87.6g(2.4몰)을 첨가하였다. R비율은 약 4.4이다. 반응 혼합물을 20°C에서 하룻밤동안 교반하면서 방치하였다. 따라서, 수득된 혼합물을 물 600g에 넣고, 30°C를 넘지 않게 약 25°C에서 예열하였다. 상기 혼합물을 30°C의 온도에서 약 1시간 동안 교반시켰다. 35°C의 온도, 진공하에서 아조트로픽 엔트레인먼트로 톨루엔을 제거하였다. 상부의 유기상을 침전에 의해 분리하였다. 아조에스테르의 수율은 91%이고, 최종 생성물에서 아조니트닐의 함량은 0.3%이다.

<97> 에탄올 대신에 메탄올을 사용하고, 염산을 0.6몰(2.4몰 대신)을 첨가하며, 최종 생성물에서 아조니트릴이 0.8%라는 것을 제외하고, 동일한 조건하에서 시험을 수행하였다. 염산의 첨가없이 아조니트릴 5%가 최종 생성물에 남아있다.

실시예 4

<99> 히드라조비스이소부티로니트릴의 용해물을 얻기 위해서 약 30°C로 가열하면서 함수의 2,2'-히드라조비스이소부티로니트릴 200g(1몰)을 클로로벤젠 750g에 첨가하였다. 상부의 수상, 즉, 30g을 침전에 의해 분리하였다. 클로로벤젠에 용해된 물을 진공하에서 아조트로픽 엔트레인먼트으로 제거하였다. 메탄올 76.8g(2.4몰)과 브롬화나트륨 0.2g을 첨가하였다. 그 다음, 약 15°C로 냉각하면서 염소 74.6g(1.05몰, 그 결과, 염산 2.0몰 인 시츄(*in situ*) 생성)을 첨가하고, 염산 21.9g(0.6몰)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 20°C에서 18시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 600g의 물에 약 1시간 동안 첨가한 후, 온도를 약 30°C에 도달하도록 하고, 온도가 이 값을 초과하지 않도록 하기 위해 냉각하였다. 그 다음 선명한 수상과 유상을 얻기 위해서 약 30°C에서 1시간 동안 교반하였다. 35°C의 온도, 진공하에서 아조트로픽 엔트레인먼트으로 클로로벤젠을 제거하였다. 상부의 유기상을 침전에 의해 분리하였다. 따라서, 얻어진 아조에스테르의 수율은 92%이다.

실시예 5

<101> 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 164g(1몰)을 톨루엔 600g과 메탄올 51.2g(1.6몰) 및 에탄올 36.8g(0.8몰)을 포함하는 혼합물에 첨가하였다. 염산 기체를 15~20°C로 냉각하면서 4~5시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 20°C의 온도에서 16시간 동안 교반하면서 방치하였다. 혼합물 온도를 약 30°C로 올리면서 혼합물을 한시간에 걸쳐 물 600g에 첨가하였다. 선명한 수상과 유상을 얻기 위해서 얻어진 혼합물을 30°C에서 1시간 동안 교반하였다. 약 35°C의 온도, 진공상태에서 아조트로픽 엔트레인먼트로 톨루엔을 제거하였다. 그 다음, 상부 유기상을 침전에 의해 분리하였다.

<102> 85% 영역의 수율로 얻어진 생성물은 실온에서 선명하고, 사용된 염산의 양에 따라 다른 조성을 가지며, 다른 냉각온도에서 고형화된다.

표 2

조성, 몰%	R(몰) HCl/아조니트릴		
	2.6	3.3	4.3
A	nd	60.0	61.0
B	nd	25.0	30.0
C	nd	4.0	6.0
다양한 조성	nd	11.0	3.0
-COOCH ₃ /-COOC ₂ H ₅ 몰비	nd	4.4	3.6
고형화 온도(°C)	약 10	약 5	약 0
균질한 액체를 얻기 위한 온도(°C)	약 20	약 15	약 10

A는 2,2'-아조비스이소부티릭산의 메틸 에스테르이다.
 B는 2,2'-아조비스이소부티릭산의 메틸/에틸 에스테르이다.
 C는 2,2'-아조비스이소부티릭산의 에틸 에스테르이다.
 nd는 결정되지 않았다는 것을 의미한다.

<104> 몰비는 최종 혼합물에 존재하는 -COOCH₃기 전체수를 -COOC₂H₅기의 전체수로 나눈 값으로 계산하였다.

<105> 비교를 위해, 개별적으로 준비한 생성물 A(26~29°C의 융점을 갖는 고체)와 생성물 C(-20°C까지 액체)의 혼합물은 동일한 -COOCH₃/-COOC₂H₅ 몰비하의 실온에서는 액체가 아니라 고체/액체 혼합물이고, 15°C로 냉각시 빠르게 고체가 된다.

<106> 다른 것에 대해, 알코올의 비율을 변화시키는 것에 의해 혼합물의 조성을 변화시켰다. 따라서, 염산 4.3몰을 사용하고, 다음의 알코올을 사용한다는 것을 제외하고 상기에서와 동일한 방법으로 처리하였다.

a) 메탄올 1.2몰=38.4g + 에탄올 1.2몰 =55.2g;

b) 메탄올 1.6몰=51.2g + 에탄올 0.8몰 =36.8g;

c) 메탄올 2.0몰=64g + 에탄올 0.4몰 =18.4g.

<110> 다음과 같은 결과를 얻었고, A, B 및 C는 상기에서와 동일한 의미이다.

표 3

조성, 몰%	a	b	c
A	40.0	61.0	81.0
B	38.0	30.0	15.0
C	18.5	6.0	1.0
다양한 조성	3.5	3.0	3.0
-COOCH ₃ /-COOC ₂ H ₅ 몰비	1.5	3.6	10.5
고형화 온도(°C)	약 -10	약 0	약 15
균질한 액체를 얻기 위한 온도(°C)	약 5	약 10	약 20

<112> 비교를 위해, 1.5의 몰비로 A와 C를 혼합하여 준비한 생성물은 약 15°C에서 고체/액체 혼합물이고, 3.6 몰비인 경우에는 약 15°C에서 고체가 된다.

<113> 실시예 6

<114> a) 15~20°C로 냉각하면서 톨루엔 600g, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 164g 및 에탄올 36.8g(0.8몰)의 혼합물에 염산 기체 64.2g(1.76몰)을 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 20°C에서 4시간 동안 교반하면서 방치하였다. 그 다음, 메탄올 51.2g(1.6몰)을 첨가하고, 15~20°C로 냉각하면서 염산 기체 92.7g(2.54몰)을 2시간 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 15°C에서 15시간 동안 교반하면서 방치하였다. 얻어진 혼탁액을 물 600g에 첨가하고, 30°C를 초과하지 않도록 약 25°C에서 예열하였다. 혼합물을 30°C에서 약 1시간 동안 교반

하였다. 약 35°C의 온도, 진공상태에서 아조트로핀 엔트레인먼트로 톨루엔을 제거하였다. 그 다음, 상부 유기상을 침전에 의해 분리하였다.

<115> b) 다음 반응을 동일한 반응 조건하에서 수행하였다: 첫 번째 단계에서 에탄올 55.2g(1.2몰) 및 염산 기체 96.4g(2.64몰)을 첨가하고, 두 번째 단계에서 메탄올 38.4g(1.2몰)과 염산 기체 60.6g(1.66몰) 첨가.

<116> 따라서, 얻어진 조성물의 물리적 특성은 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

<117>

실시예 6	(a)	(b)
고형화 온도(°C)	0	-20
균질한 액체를 얻기 위한 온도(°C)	5	-5

<118>

먼저 가장 무거운 알코올을 부가하는 것에 의해, 고형화 온도 및 균질한 액체를 얻기 위한 온도가 저하되는 것을 관찰하였다(실시예 5의 a 및 b와 비교하라).

산업상 이용 가능성

<119>

본 발명의 방법에 따르면 아조이미노에테르 염산염을 별도의 분리조작 없이 고수율 및 만족스러운 수율로 제공할 수 있으므로, 공업적 규모로 대량 생산하는 것이 가능하다.