



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월07일
(11) 등록번호 10-0920319
(24) 등록일자 2009년09월29일

(51) Int. Cl.
C07C 51/44 (2006.01) C07C 51/50 (2006.01)
C07C 57/07 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7012921
(22) 출원일자 2003년02월19일
심사청구일자 2008년01월23일
(85) 번역문제출일자 2004년08월19일
(65) 공개번호 10-2004-0086410
(43) 공개일자 2004년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/001820
(87) 국제공개번호 WO 2003/070681
국제공개일자 2003년08월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00040904 2002년02월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP소화39019148 A
US3969400 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-1-3
(72) 발명자
와키타게이지
일본 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2반 2
(74) 대리인
이병호, 장훈

심사관 : 이영완

(54) 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법

(57) 요약

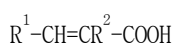
본 발명은, 아크릴산 또는 메타크릴산의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액(A)을 수용성 중합금지제(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거시키는 것을 특징으로 하는 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

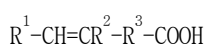
청구항 1

화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 화학식 4의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중합성 화합물(A)의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액을, L-아스코르브산, L-아스코르브산나트륨, 에리트로브산, 에리트로브산나트륨, N-페닐하이드록실아민, N-페닐하이드록실아민의 수성염, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린의 수성염, 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 및 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산의 수성염으로부터 선택된 수용성 중합금지제(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거함을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법.

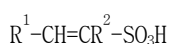
화학식 1



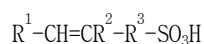
화학식 2



화학식 3



화학식 4



위의 화학식 1 내지 4에서,

R^1 은 수소원자, 알킬기 또는 페닐기이고,

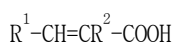
R^2 는 메틸기 또는 수소원자이고,

R^3 은 페닐렌기이다.

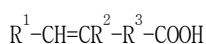
청구항 2

화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 화학식 4의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중합성 화합물(A)의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액을, L-아스코르브산, L-아스코르브산나트륨, 에리트로브산, 에리트로브산나트륨, N-페닐하이드록실아민, N-페닐하이드록실아민의 수성염, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린의 수성염, 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 및 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산의 수성염으로부터 선택된 수용성 중합금지제(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거한 다음, 유기 용제(D)를 가하여 공비 탈수시킴을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법.

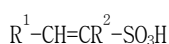
화학식 1



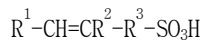
화학식 2



화학식 3



화학식 4



위의 화학식 1 내지 4에서,

R^1 은 수소원자, 알킬기 또는 페닐기이고,

R^2 는 메틸기 또는 수소원자이고,

R^3 은 페닐렌기이다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 있어서, 성분(D)가 톨루엔, 크실렌, 헵탄 및 옥탄으로부터 선택된 유기 용제임을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 수분 함유량이 5중량% 이하임을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 수분 함유량이 0 내지 0.5중량%임을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 신규한 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 메타크릴산나트륨, 메타크릴산칼륨, 아크릴산나트륨, 아크릴산칼륨 등의 라디칼 중합성 화합물의 금속염은 대응하는 라디칼 중합성 화합물을 알칼리 금속 화합물의 수용액으로 중화함으로써 제조되고 있다. 그러나, 이러한 종류의 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 수용액으로부터 수분 함유량이 작은 금속염을 제조하는 것은 대단히 어렵다는 문제점이 있다. 종래부터 이러한 문제점을 해소하기 위해 수많은 방법이 시도되고 있다. 예를 들면, 이러한 종류의 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 수용액을 톨루엔 등의 유기 용제의 존재하에 공비 탈수를 실시하는 방법이 시도되고 있다. 그러나, 본 방법에서는 공비 탈수 중에 라디칼 중합성 화합물의 금속염이 중합반응을 일으키고 순도가 높은 라디칼 중합성 화합물의 금속염은 수득되지 않는다. 이러한 중합반응의 진행을 방지하기 위해 하이드로퀴논, 메톡시하이드로퀴논, 페노티아진, 장애된 페놀류 등의 라디칼 중합성 화합물의 중합금지제로서 공지된 화합물을 공존시키는 방법도 시도되고 있다. 그러나, 이들 화합물은 모두 지용성이므로 물에 대한 용해도가 작으며 라디칼 중합성 화합물의 중합을 저지하는 데는 도달하지 못하고 있으며 순도가 높은 라디칼 중합성 화합물의 금속염을 수득할 수 없다.

<3> 한편, 메타크릴산의 금속염의 수용액을 열풍이 보내지는 건조기 중에 분무되어 수분을 제거하여 수분을 함유하지 않는 메타크릴산의 금속염을 제조하는 방법이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(소)47-031924호 및

제(소)49-011820호]. 그러나, 이들 방법은 특수한 장치를 필요로 하며, 원가면에서 불리하다.

<4> 또한, 메타크릴산을 칼륨메틸레이트의 메탄올 용액으로 중화하여 수분을 함유하지 않는 메타크릴산칼륨을 제조하는 방법이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평) 3-209388호]. 그러나, 본 방법에서 사용되는 칼륨메틸레이트는 비싼 시약이며, 공업적 규모로 염가에 실시할 수 있는 방법이 아니다.

발명의 상세한 설명

<5> 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하려고 연구한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명의 목적은 수분 함유량이 작으며 순도가 높은 라디칼 중합성 화합물의 금속염을 고수율로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

<6> 본 발명은 「화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 화학식 4의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중합성 화합물(A)의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액을, L-아스코르브산, L-아스코르브산나트륨, 에리토르브산, 에리토르브산나트륨, N-페닐하이드록실아민, N-페닐하이드록실아민의 수성염, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린의 수성염, 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 및 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산의 수성염으로부터 선택된 수용성 중합금지제(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거함을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법」 및 「화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식 3의 화합물 및 화학식 4의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중합성 화합물(A)의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액을, L-아스코르브산, L-아스코르브산나트륨, 에리토르브산, 에리토르브산나트륨, N-페닐하이드록실아민, N-페닐하이드록실아민의 수성염, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린의 수성염, 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 및 3,5-3급-부틸-4-하이드록시벤조산의 수성염으로부터 선택된 수용성 중합금지제(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거한 다음, 유기용제(D)를 가하여 공비 탈수시킴을 특징으로 하는, 수분 함유량이 작은 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 제조방법」에 관한 것이다.

화학식 1

<7> $R^1-CH=CR^2-COOH$

화학식 2

<8> $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$

화학식 3

<9> $R^1-CH=CR^2-SO_3H$

화학식 4

<10> $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$

<11> 위의 화학식 1 내지 4에서,

<12> R^1 은 수소원자, 알킬기 또는 페닐기이고,

<13> R^2 는 메틸기 또는 수소원자이고,

<14> R^3 은 페닐렌기이다.

<15> 본 발명의 제조방법에 따르면 수분 함유량이 작으며 순도가 높은 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염이 고수율로 수득된다. 또한, 제조중에 라디칼 중합하는 경우가 없다.

<16> 이것을 설명하면, 성분(A)을 구성하는 라디칼 중합성 화합물은 화학식 1의 화합물, 화학식 2의 화합물, 화학식

3의 화합물 및 화학식 4의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화합물이다.

- <17> 화학식 1
- <18> $R^1-CH=CR^2-COOH$
- <19> 화학식 2
- <20> $R^1-CH=CR^2-R^3-COOH$
- <21> 화학식 3
- <22> $R^1-CH=CR^2-SO_3H$
- <23> 화학식 4
- <24> $R^1-CH=CR^2-R^3-SO_3H$
- <25> 위의 화학식 1 내지 4에서,
- <26> R^1 은 수소원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 또는 페닐기이고, 특히 바람직하게는 수소원자 또는 페닐기이며, 가장 바람직하게는 수소원자이고,
- <27> R^2 는 메틸기 또는 수소원자이고,
- <28> R^3 은 페닐렌기이다.
- <29> 이러한 화합물로서는 메타크릴산, 아크릴산, 신남산, o-비닐벤젠설포산, p-비닐벤젠설포산, p-비닐벤조산 및 이들의 유도체가 예시된다.
- <30> 성분(A)는 상기와 같은 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액이지만, 알칼리 금속으로서 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐이 예시된다. 이들 중에서도 나트륨 및 칼륨이 바람직하다. 알칼리 토금속으로서는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨이 예시된다. 이들 중에서도 마그네슘 및 칼슘이 바람직하다. 이러한 라디칼 중합성 화합물의 금속염으로서 메타크릴산나트륨, 메타크릴산칼륨, 메타크릴산칼슘, 메타크릴산마그네슘, 메타크릴산아연, 아크릴산나트륨, 아크릴산칼륨, 아크릴산마그네슘, 아크릴산칼슘, 아크릴산마그네슘, 아크릴산아연, 신남산나트륨, 신남산칼슘, p-비닐벤조산나트륨, p-비닐벤조산칼륨, o-비닐벤젠설포산나트륨, o-비닐벤젠설포산칼륨, p-비닐벤젠설포산나트륨, p-비닐벤젠설포산칼륨이 예시된다.
- <31> 이러한 라디칼 중합성 화합물의 금속염의 수용액은 상기와 같은 라디칼 중합성 화합물을 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액과 혼합하여 중화하는 방법, 또는 상기와 같은 라디칼 중합성 화합물의 에스테르 화합물을 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 수용액에 의해 비누화하는 방법 등의 종래부터 공지된 방법에 따라 용이하게 합성할 수 있다.
- <32> 중합금지제(B)는 본 발명의 특징으로 되는 성분이다. 이러한 성분(B)는 L-아스코르브산(비타민 C), L-아스코르브산나트륨, 에리토르브산, 에리토르브산나트륨; N-페닐하이드록실아민 및 그의 수성염(예: 염산염); 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린 및 그의 수성염(예: 염산염); 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 및 그의 수성염(예: 나트륨염)으로부터 선택된다. 이들 중에서도 L-아스코르브산(비타민 C) 및 N-페닐하이드록실아민 또는 N-페닐하이드록실아민의 염산염이 바람직하며, L-아스코르브산(비타민 C)이 염가로 입수할 수 있으며 독성도 거의 없고, 또한 라디칼 중합성 화합물의 중합을 매우 효과적으로 방지할 수 있으므로 특히 바람직하다.
- <33> 성분(B)의 양은 성분(A) 중의 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염의 중합을 방지할 수 있는 양이지만, 통상적으로는 성분(A) 중의 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염 100중량부에 대하여 0.001 내지 0.1중량부의 범위내이다. 이러한 성분(B)는 성분(A)를 합성하는 단계에서 첨가할 수 있으며 성분(A)를 합성한 후에 첨가할 수 있다. 일반적으로는 성분(A)를 합성하는 단계에서 첨가하는 편이 작업을 간략화할 수 있는 등의 이유에 따라 바람직하다.
- <34> 본 발명에서는 상기와 같은 성분(A)를 성분(B)의 존재하에 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거하는 것이지만, 통상적인 유기 합성반응에 사용되는 반응장치를 사용하는 경우에는 성분(A)가 탈수됨에 따라 고형분

량이 증가되어 교반하는 것이 점차로 어려워진다. 따라서, 성분(A)와 성분(B)에 미리 톨루엔, 크실렌, 헵탄, 옥탄 등의 유기 용제를 가하여 가열하여 성분(A) 중의 물을 증류 제거할 수 있다. 또한, 성분(A)와 성분(B)를 감압하에 가열하여 성분(A) 중의 물의 대부분을 증류 제거한 다음, 유기 용제를 가하여 공비 탈수를 실시할 수 있다. 반응장치로서 믹서 건조기 등의 분체의 교반에 대응하는 장치를 사용하면, 특히 유기 용제를 가하지 않고 탈수를 완료시킬 수 있다.

<35> 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따르면 수분 함유량이 5중량% 이하이며, 바람직하게는 수분 함유량이 0.5중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.2중량% 이하이며, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 순도가 높은 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염이 고수율로 수득된다.

<36> 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 라디칼 중합성 화합물의 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 또는 아연염은 수분 함유량이 작으며 순도가 높다는 특징을 갖는다. 따라서, 이러한 특징을 살려, 물에 불안정한 유기 화합물과의 반응에 사용되는 중간 원료로서 유용하다. 또한, 그대로 유기 수지의 물리적 특성 개질용 첨가제로서 유용하다.

실시예

<37> 하기에 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

<38> [실시예 1]

<39> 메타크릴산 284g(3.30몰), 물 280g 및 L-아스코르브산(비타민 C) 500mg을 혼합하며, 이러한 혼합물에 수산화칼륨의 48중량% 수용액을 가하여 교반하여, 메타크릴산칼륨의 수용액을 제조한다. 이러한 수용액을 믹서 건조기에 투입하고 온도 60℃로 가열하면서 압력 20mmHg까지 감압하여 수분을 증류 제거한다. 수득된 메타크릴산칼륨 중에 함유된 수분량을 측정한 바에 따르면, 이의 양은 0.1중량% 이하이다. 이러한 수분 함유량의 측정은 증류된 물의 양을 계량함으로써 측정한다. 이러한 메타크릴산칼륨의 수율은 98%이다. 또한, 본 반응에서 메타크릴산에 기인하는 중합물의 생성은 확인되지 않는다.

<40> [실시예 2]

<41> 메타크릴산 284g(3.30몰), 물 280g 및 L-아스코르브산(비타민 C) 500mg을 혼합하며, 이러한 혼합물에 수산화칼륨의 48중량% 수용액을 가하여 혼합하며, 메타크릴산칼륨의 수용액을 제조한다. 이러한 수용액을 150mmHg의 감압하에 가열하여 수분의 잔량이 280g으로 될 때까지 물을 증류 제거한다. 이어서, 이러한 반응계를 상압으로 복귀시킨 다음, 톨루엔 600g을 가하여 공비 탈수함으로써 잔존하는 수분을 제거하여 메타크릴산칼륨과 톨루엔의 혼합물을 수득한다. 이러한 메타크릴산칼륨 중의 수분량은 0.03중량%이다. 또한, 이러한 수분 함유량의 측정은 칼 피셔법에 의해 측정한다. 이러한 메타크릴산칼륨의 수율은 99%이다. 또한, 본 반응에서 메타크릴산에 기인하는 중합물의 생성은 확인되지 않는다.

<42> [실시예 3]

<43> 메타크릴산 284g(3.30몰), 물 280g 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐린 염산염을 혼합하며, 이러한 혼합물에 수산화칼륨의 48중량% 수용액을 가하여 혼합하며, 메타크릴산칼륨의 수용액을 제조한다. 이러한 수용액을 믹서 건조기에 투입하고 60℃로 가열하면서 20mmHg까지 감압하여 수분을 증류 제거한다. 이러한 메타크릴산칼륨 중의 수분량은 0.05중량% 이하이다. 이러한 수분 함유량의 측정은 증류된 물의 양을 계량함으로써 측정한다. 이러한 메타크릴산칼륨의 수율은 97%이다. 또한, 본 반응에서 메타크릴산에 기인하는 중합물의 생성은 확인되지 않는다.

<44> [실시예 4]

<45> 비닐설폰산나트륨 수용액 859g(제조원: Aldrich, 25중량% 수용액, 비닐설폰산나트륨으로서 1.65몰) 및 L-아스코르브산(비타민 C) 300mg의 혼합물을 믹서 건조기에 투입하고 50℃로 가열하면서 10mmHg까지 감압하여 수분을 증류 제거한다. 이러한 비닐설폰산나트륨 중의 수분량은 0.05중량% 이하이다. 이러한 수분 함유량의 측정은 증류된 물의 양을 계량함으로써 측정한다. 당해 비닐설폰산나트륨의 수율은 96%이다. 또한, 본 반응에서 비닐설폰산에 기인하는 중합물의 생성은 확인되지 않는다.

<46> [비교예 1]

<47> 메타크릴산 284g(3.30몰), 물 280g 및 메톡시하이드로퀴논(MEHQ) 500mg을 혼합한다. 이러한 혼합물에 수산화칼륨의 48중량% 수용액을 가하여 혼합하며, 메타크릴산칼륨의 수용액을 제조한다. 이러한 수용액을 150mmHg의 감압하에 가열하여 수분의 잔량이 280g으로 될 때까지 물을 증류 제거한다. 이어서, 이러한 반응계를 상압으로 복귀시킨 다음, 톨루엔 600g을 가하여 공비 탈수하여, 잔여 수분을 제거하여 메타크릴산칼륨을 수득한다. 이러한 메타크릴산칼륨의 수율은 83%이다. 또한, 본 반응에서 수분을 증류 제거한 후에는 반응계 내에 점성인 중합물이 생성되며 메타크릴산에 기인하는 중합물이 생성된다.

<48> [비교예 2]

<49> 실시예 2에서 L-아스코르브산 대신에 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀(BHT) 500mg을 사용하는 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 메타크릴산칼륨을 제조하고자 한 바, 탈수중에 BHT가 물과 함께 유출되며, 또한 공비 탈수과정에서 반응계 내에 점성 중합물이 생성되어 교반이 곤란해지며 목적하는 메타크릴산칼륨을 제조할 수 없다.