



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월07일
 (11) 등록번호 10-1610557
 (24) 등록일자 2016년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 301/28 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
 C07D 303/26 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7001444
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월17일
 심사청구일자 2014년01월20일
 (85) 번역문제출일자 2014년01월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0039306
 (43) 공개일자 2014년04월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/068115
 (87) 국제공개번호 WO 2013/015156
 국제공개일자 2013년01월31일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-160629 2011년07월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2006093281 A1
 WO2010064514 A1

(73) 특허권자
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2
 고
 (72) 발명자
 가메이, 준이치
 일본 2908567 치바켄 이치하라시 고이미나미카이
 간 14반지 히타치가세이가부시끼가이샤 내
 (74) 대리인
 장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 성선영

(54) 발명의 명칭 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법

(57) 요약

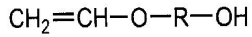
본 발명은, 번잡한 정제 공정을 필요로 하지 않고, 알킬디올모노글리시딜에테르를 효율적으로 제조할 수 있는 제조 방법을 제공한다. 비닐에테르 함유 알코올을 에피할로히드린과 반응시켜 비닐에테르 함유 글리시딜에테르로 하고, 산 촉매 및 물의 존재하에 탈비닐화 반응을 행한 후, 이어서 산 수용액을 첨가하여 아세탈 분해 반응을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 비닐에테르 함유 알코올을 에피할로히드린과 반응시켜 비닐에테르 함유 글리시딜에테르로 하고, 산 촉매 및 물의 존재하에 탈비닐화 반응을 행한 후, 이어서 산 수용액을 첨가하여 아세탈 분해 반응을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.



화학식 (I)

(식 중, R은 탄소수 2~20의 직쇄 알킬렌기, 탄소수 3~20의 지환식 알킬렌기, 탄소수 2~20의 직쇄 알케닐렌기, 또는 탄소수 3~20의 지환식 알케닐렌기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 탈비닐화 반응의 반응계 내의 압력이 50kPa 이하인, 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탈비닐화 반응 및 아세탈 분해 반응에서의 반응계 내의 온도가 10℃ 내지 60℃인, 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 아세탈 분해 반응에서의 반응계 내의 압력이 20kPa 이하인, 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 비닐에테르 함유 알코올이 4-히드록시부틸비닐에테르인, 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비닐에테르 함유 알코올을 이용하는 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알킬디올모노글리시딜에테르는 의약, 농약 원료 및 도료, 전자 재료용 UV 경화 수지용 중간체로서 유용하다. 알킬디올모노글리시딜에테르의 종래부터의 제조 방법으로서, 일반적으로는 알칸디올과 에피할로히드린을 알칼리 수산화물을 사용하여 반응시키는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 내지 3 참조). 이들 제조 방법은, 통상 반응 후에 수세에 의해 부생하는 염을 제거하고, 가열 환류를 행함으로써 에피할로히드린이나 물 등을 증류 제거하는 공정이다. 이 방법에 있어서, 조액인 상태에서는 원료인 알킬디올, 알킬디올모노글리시딜에테르의 알킬디올 부가체 및 이량체, 알킬디올디글리시딜에테르 등의 부생성물이 혼합되어, 이들의 정제에 의한 목적물의 단리가 곤란하고, 수율도 매우 낮다.

[0003] 이들 문제를 해결하는 방법으로서, 비닐옥시기를 함유한 글리시딜에테르를 산 촉매의 존재하에 디올과 반응시켜 탈비닐화함으로써 알킬디올모노글리시딜에테르를 얻는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공고 (소)42-20785호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)8-99968호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제4446651호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2006-241081호 공보

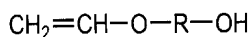
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 상기 특허문헌 4에 기재된 방법에서는, 사용하는 원료와 등량의 디올이 필요하며, 또한 디올로부터 부생하는 아세탈 화합물의 제거에 고온 또한 진공에 가까운 조건이 필요하여 비효율적이다. 또한, 본 발명자들의 추시에 의해, 디올 화합물로부터 유래하는 고비점의 아세탈형 글리시딜에테르 이량체가 생성되는 문제가 밝혀졌다.
- [0006] 본 발명은 번잡한 정제 공정을 필요로 하지 않고, 알킬디올모노글리시딜에테르를 고순도 또한 고수율로 효율적으로 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 여러가지 검토한 결과, 비닐에테르 함유 알코올을 글리시딜화함으로써 비닐에테르 함유 글리시딜에테르로 한 후, 산 촉매의 존재하에 물을 공존시킴에 의한 탈비닐화법에 의해 알킬디올모노글리시딜에테르를 효율적으로 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 탈비닐화 반응시에는 부생성물로서 아세탈형 글리시딜에테르 이량체가 생성되지만, 탈비닐화 반응 후에 산의 수용액을 첨가함으로써 글리시딜에테르 이량체가 분해되어, 알킬디올모노글리시딜에테르가 얻어지는 것을 발견하였다.
- [0008] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0009] (1) 비닐에테르 함유 알코올을 에피할로히드린과 반응시켜 비닐에테르 함유 글리시딜에테르로 하고, 산 촉매 및 물의 존재하에 탈비닐화 반응을 행한 후, 이어서 산 수용액을 첨가하여 아세탈 분해 반응을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.
- [0010] (2) 탈비닐화 반응의 반응계 내의 압력이 50kPa 이하인, 상기 (1)에 기재된 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.
- [0011] (3) 탈비닐화 반응 및 아세탈 분해 반응에서의 반응계 내의 온도가 10℃ 내지 60℃인, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.
- [0012] (4) 아세탈 분해 반응에서의 반응계 내의 압력이 20kPa 이하인, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.
- [0013] (5) 비닐에테르 함유 알코올이 하기 화학식 (I)로 표시되는, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.



화학식 (I)

- [0014] (식 중, R은 직쇄 또는 지환식의 알킬렌기 또는 직쇄 또는 지환식의 알케닐렌기를 나타냄)
- [0015]
- [0016] (6) 비닐에테르 함유 알코올이 4-히드록시부틸비닐에테르인, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 증류 등의 번잡한 정제 공정을 거치지 않고 알킬디올모노글리시딜에테르를 고순도 또한 고수율로 효율적으로 제조할 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다.

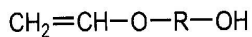
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명의 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법은, 비닐에테르 함유 알코올을 글리시딜화함으로써 비닐에테르 함유 글리시딜에테르로 한 후, 산 촉매 및 물의 존재하에 탈비닐화법을 행한 후, 이어서 산 수용액을 첨가하여 아세트알 분해 반응을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에서는 우선 비닐에테르 함유 알코올의 수산기를 글리시딜화하여 비닐에테르 함유 글리시딜에테르를 얻는다. 글리시딜화 반응 방법은, 산 촉매를 이용하는 방법에서는 비닐기가 반응해 버리기 때문에 적용할 수 없지만, 알칼리 금속 수산화물을 이용한 에피할로히드린과의 반응이라면 일반적으로 이용되고 있는 방법을 적용할 수 있다.

[0021] 본 발명에서 사용하는 비닐에테르 함유 알코올로서는, 예를 들면 4-히드록시부틸비닐에테르, 6-히드록시헥실비닐에테르, 9-히드록시노닐비닐에테르, 10-히드록시데카닐비닐에테르, 12-히드록시도데실비닐에테르, 시클로헥산디메탄올모노비닐에테르, 시클로헥센디메탄올모노비닐에테르 등의 하기 화학식 (I)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



화학식 (I)

[0022] (식 중, R은 직쇄 또는 지환식의 알킬렌기 또는 직쇄 또는 지환식의 알케닐렌기를 나타냄)

[0023] 화학식 (I) 중의 R은 직쇄 또는 지환식의 알킬렌기 또는 직쇄 또는 지환식의 알케닐렌기를 나타내는데, 직쇄의 알킬렌기로서는 탄소수 2 내지 20의 것이 바람직하고, 지환식의 알킬렌기로서는 탄소수 3 내지 20의 것이 바람직하다. 또한, 직쇄의 알케닐렌기로서는 탄소수 2 내지 20의 것이 바람직하고, 지환식의 알케닐렌기로서는 탄소수 3 내지 20의 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명에 관한 글리시딜화 반응시에 사용하는 알칼리 금속 수산화물로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 수산화칼륨, 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 이들의 사용량으로서는 비닐에테르 함유 알코올에 대하여 1 당량 이상이 필요하며, 바람직하게는 1 내지 2 당량이다. 1 당량 미만인 경우에는 반응이 도중에 정지하고, 2 당량 초과인 경우에는 부반응이 발생하기 쉬워져 순도가 저하되는 경향이 있다.

[0026] 본 발명에서 사용하는 에피할로히드린으로서, 입수가 용이하기 때문에 에피클로로히드린이 바람직하다. 또한, 사용량으로서는 비닐에테르 함유 알코올에 대하여 1 당량 이상이고, 바람직하게는 1 내지 10 당량이다. 1 당량 미만인 경우에는 반응이 도중에 정지하고, 10 당량 초과인 경우에는 부반응이 발생하기 쉬워져 순도가 저하되는 경향이 있다.

[0027] 글리시딜화 반응시에는 4급 암모늄염 등의 촉매를 사용할 수도 있다. 사용하는 4급 암모늄염으로서, 예를 들면 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드 등의 일반적인 것을 사용할 수 있다.

[0028] 글리시딜화 반응에 의해 비닐에테르 함유 글리시딜에테르를 얻은 후, 증류 정제를 더 행할 수도 있다. 증류 정제의 방법으로서 비닐에테르 함유 글리시딜에테르의 비점에도 따르지만, 일반적으로는 감압 증류가 적절하다.

[0029] 본 발명에 관한 탈비닐화 반응은, 산 촉매의 존재하에 물을 공존시켜 행한다. 탈비닐화 반응시에 생성되는 아세트알데히드는 반응계 내를 감압함으로써 제거할 수 있지만, 아세트알데히드의 일부는 수중에 도입되어, 탈비닐화 반응에 의해 생성된 알킬디올모노글리시딜에테르와 반응하여 알킬디올모노글리시딜에테르메틸아세탈(아세트알 이량체)을 생성한다. 아세트알 이량체가 잔존한 경우, 본 발명에 의해 얻어진 물질을 중합하여 사용할 때 가교 반응에 의한 고점도화나 겔화 등의 문제를 일으킨다. 그러나, 아세트알 이량화 반응은 가역 반응이며, 산 촉매하에서 용이하게 분해되기 때문에, 본 발명에 있어서는 탈비닐화 반응 후, 후술하는 아세트알 분해 반응을 행함으로써 아세트알 이량체를 분해한다.

- [0030] 본 발명에 관한 탈비닐화 반응시의 사용 가능한 산 촉매로서는, 통상, 황산, 황산수소나트륨, 파라톨루엔술폰산, 벤젠술폰산, 메탄술폰산, 고체산(제올라이트, 엠버라이트, 엠버리스트, 나피온 등)을 들 수 있다. 또한, 사용하는 촉매량은, 반응시키는 비닐에테르 함유 글리시딜에테르에 대하여 0.1 내지 10 질량%가 바람직하고, 반응성의 관점에서 0.5 내지 2 질량%가 보다 바람직하다. 사용하는 촉매량이 0.1 질량% 미만인 경우, 탈비닐화 반응성이 현저하게 저하되어 반응이 극단적으로 느려진다. 또한, 10 질량%보다도 많은 경우에는, 아세탈 이량체나 글리시딜기의 개환 및 중합을 포함하는 많은 부생성물을 생성한다.
- [0031] 본 발명에 관한 탈비닐화 반응시의 물의 사용량으로서, 비닐에테르 함유 글리시딜에테르에 대하여 등물 이상이면 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 비닐에테르 함유 글리시딜에테르에 대하여 20 내지 60 질량%를 이용함으로써 신속하게 탈비닐화 반응이 진행되며, 아세탈 이량체의 생성량을 억제할 수 있다. 물의 사용량이 비닐에테르 함유 글리시딜에테르에 대하여 20 질량% 미만이면, 아세탈 이량체나 글리시딜기의 개환 및 중합물 등의 부생성물량이 많아지고, 60 질량%를 초과하면, 탈비닐화 반응이 느려진다. 또한, 등물 미만이면 탈비닐화 반응의 진행이 도중에 정지된다.
- [0032] 본 발명에 관한 탈비닐화 반응은 발열 반응이며, 반응에 의해 생성되는 아세트알데히드는 계 내를 감압함으로써 제거할 필요가 있다. 반응 온도는 60℃ 이하, 바람직하게는 20℃ 내지 50℃로 제어함으로써 겔화나 부생성물을 억제할 고순도의 알킬디올모노글리시딜에테르를 얻는 것이 가능해진다. 반응 온도를 제어하는 방법으로서, 반응기를 냉각하거나, 또는 촉매 수용액에 비닐에테르 함유 글리시딜에테르를 서서히 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또한, 발열 종료 후에는 온도를 유지하기 위하여 온욕 등으로 가온한다. 반응 온도가 20℃ 내지 50℃의 범위일 때, 계 내의 압력을 50kPa 이하로 하면, 반응계 내로부터 아세트알데히드를 제거할 수 있다. 탈비닐화 반응을 효율적으로 진행시키기 위해서는 계 내의 압력이 30kPa 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0033] 본 발명은 탈비닐화 반응을 행한 후, 이어서 산 수용액을 첨가하여 아세탈 분해 반응을 행하는 것을 특징으로 한다. 산 수용액으로서, 전술한 산 촉매의 설명에 있어서 예시한 산의 수용액을 이용할 수 있다. 또한, 이때의 산 수용액의 첨가량으로서, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 비닐에테르 함유 글리시딜에테르를 기준으로 하여 0.1 내지 10 질량%이다. 또한, 산 수용액의 농도로서는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 0.01 질량% 내지 5 질량%이다. 아세탈 분해 반응에서의 산의 양 및 농도가 이들 범위에서 벗어나는 경우에는, 분해 반응이 현저하게 느려지거나, 또는 부생성물이 생성될 가능성이 있다.
- [0034] 본 발명에 관한 아세탈 분해 반응에서의 산 수용액의 첨가 방법으로서, 서서히 적하하는 방법이나 한번에 첨가하는 방법 중 어느 것이나 가능하다. 또한, 아세탈 분해시의 반응계 내의 압력은 탈비닐화 반응 조건을 그대로 계속해서 행할 수도 있지만, 반응을 신속하게 진행시키기 위하여, 계 내 압력을 20kPa 이하로 하는 것이 바람직하고, 10kPa 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 아세탈 분해 반응 종료 후에는, 산 촉매를 염기로 중화하여 분리 제거할 필요가 있다. 염기로서는 예를 들면 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 알칼리 금속, 알칼리토류 금속의 수산화물 또는 염을 들 수 있다. 또한, 중화 후에 수층을 분리 제거할 때, 분리능을 높이기 위하여, 예를 들면 톨루엔이나 크실렌 등의 용매를 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있으며, 또한 염화나트륨 등의 첨가에 의해 수층의 비중을 크게 하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0036] 중화 후에는, 농축에 의해 과잉의 수분이나, 용매를 사용하고 있는 경우에는 용매를 증류 제거한다. 농축은 상압 또는 감압하에 액체 온도를 90℃ 이하로 유지하면서 행하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 65℃ 내지 85℃의 범위 내이다. 액체 온도가 90℃를 초과하면, 알킬디올모노글리시딜에테르의 착색이나 분해를 야기할 가능성이 높아진다.
- [0037] 농축 후에는 여과를 행함으로써 잔존하는 중화염 등의 불용분을 제거할 수 있다. 여과시에는 효율적으로 불용분을 제거하기 위하여, 규조토 등의 여과 보조제를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 알킬디올모노글리시딜에테르의 제조 방법은, 물을 사용함에 따른 탈비닐화 반응 및 아세탈 분해 반응을 행함으로써, 알킬디올모노글리시딜에테르를 얻을 수 있기 때문에 여과 이외의 정제 공정은 필요없지만, 경우에 따라 증류 등의 일반적인 정제 방법을 실시할 수 있다.
- [0039] **실시예**
- [0040] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

- [0041] [실시예 1]
- [0042] (비닐옥시부틸글리시딜에테르의 합성)
- [0043] 교반기, 온도계, 적하 깔때기를 구비한 3L의 통형 플라스크에 4-히드록시부틸비닐에테르(마루젠 세끼유 가가꾸 제조 HBVE) 1000g(8.61몰), 수산화나트륨 448g(11.2몰)을 투입하였다. 교반하면서 40℃까지 온도를 높인 후, 에피클로로히드린 1243g(13.4몰)을 서서히 첨가하고, 40℃ 내지 60℃로 제어하면서 반응을 행하였다. 반응 8시간 후, 반응에 의해 생성된 염화나트륨을 여과 제거한 후, 헥산 1000g을 넣어 3% 황산수소나트륨 수용액 400g으로 세정하고, 추가로 17% 식염수 800g으로 세정하였다. 로터리 증발기를 이용하여 유기층을 농축함으로써 헥산을 증류 제거한 후, 여과를 행하여 목적의 비닐옥시부틸글리시딜에테르를 순도 94%, 수율 94%로 얻었다. 이 때, 얻어진 물질 중에 포함되는 4-히드록시부틸비닐에테르는 0.5%이었다.
- [0044] (부탄디올모노글리시딜에테르의 합성)
- [0045] 1L의 4구 세퍼러블 플라스크에 파라톨루엔술포산 5.0g, 순수 140g을 투입하고, 교반기, 온도계, 공기 도입관, 냉각 트랩 부착 진공 펌프를 설치하였다. 교반하면서, 상기에서 합성한 비닐옥시부틸글리시딜에테르 500g을 액체 온도가 40℃로 유지되도록 조절하면서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 첨가 종료 후, 20kPa까지 감압하고, 건조 공기를 100ml/분으로 도입하면서 1시간 교반을 계속한 후, 가스 크로마토그래피로 반응액을 분석한 바, 비닐옥시부틸글리시딜에테르의 피크는 보이지 않았다. 그러나, 액체 크로마토그래피에 의한 분석에서는 아세탈 이량체가 5.2% 생성되어 있었기 때문에, 0.04% 파라톨루엔술포산 수용액 26g을 첨가하고, 온도를 40℃로 유지한 채로 압력을 5kPa로 하여 아세탈 분해 반응을 행하였다. 반응 1시간 후에 분석한 바 아세탈 이량체의 피크가 거의 소실되었기 때문에, 반응을 종료하였다. 반응 완료액에 탄산수소나트륨 2.1g을 넣어 중화한 후, 계내의 물을 로터리 증발기로 농축 증류 제거하여 계내의 수분이 800ppm 이하인 것을 확인한 후, 농축액을 여과하여 목적의 부탄디올모노글리시딜에테르를 순도 92%, 수율 99%로 얻었다. 이 때, 얻어진 물질 중에 포함되는 부탄디올은 0.2%이고, 아세탈 이량체는 검출되지 않았다.
- [0046] [실시예 2]
- [0047] 비닐옥시부틸글리시딜에테르를 합성한 후, 감압 증류를 행하고, 이것을 부탄디올모노글리시딜에테르의 합성에 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하였다. 감압 증류는 압력 0.4kPa로 행하고, 유출 온도는 82℃이었다. 얻어진 정제 비닐옥시부틸글리시딜에테르는 순도 99%, 수율 94%이었다. 또한, 탈비닐화 및 아세탈 분해에 의해 최종적으로 얻어진 부탄디올모노글리시딜에테르를 순도 95%, 수율 99%로 얻었다. 이 때, 얻어진 물질 중에 포함되는 부탄디올은 0.1%이고, 아세탈 이량체는 검출되지 않았다.
- [0048] 실시예 1 및 2의 방법으로 얻어지는 부탄디올모노글리시딜에테르 중의 부탄디올이 0.2% 이하이고, 부탄디올디글리시딜에테르는 검출되지 않았다.
- [0049] [비교예 1](부탄디올로부터의 합성법)
- [0050] 교반기, 온도계, 적하 깔때기를 구비한 1L의 플라스크에 1,4-부탄디올 300g(3.3몰), 수산화나트륨 132g(3.3몰)을 투입하였다. 교반하면서 40℃까지 온도를 높인 후, 에피클로로히드린 305g(3.3몰)을 서서히 첨가하고, 40℃ 내지 60℃로 제어하면서 반응을 행하였다. 반응 3시간 후, 가스 크로마토그래피에 의해 반응액을 분석한 바, 1,4-부탄디올의 반응률은 45%이었다. 이 반응액을 물 600g과 아세트산 에틸 300g으로 5회 추출하고, 이어서 유기층을 물 200g으로 2회 세정하였다. 유기층을 로터리 증발기로 농축하여 아세트산 에틸을 증류 제거한 후, 여과를 행하여 목적의 부탄디올모노글리시딜에테르를 순도 87%, 수율 41%로 얻었다. 이 때, 얻어진 물질 중에 포함되는 부탄디올은 4%, 디글리시딜에테르체는 5%이고, 또한 가스 크로마토그래피에서의 복수의 불명확 성분이 검출되었다.
- [0051] 비교예 1과 같이 1,4-부탄디올로부터의 합성법에서는, 부탄디올디글리시딜에테르나 그 밖의 부생성물이 생성되고, 1,4-부탄디올도 잔존하기 때문에 추출 조작이 복수회 필요하게 되며, 또한 증류 정제를 행하지 않으면 얻어지는 물질의 순도가 낮았다.
- [0052] [비교예 2](상기 특허문헌 4에 기재된 방법)
- [0053] 300ml의 4구 플라스크에 에틸렌글리콜 31.0g, 파라톨루엔술포산 0.03g을 투입하고, 교반기, 온도계, 공기 도입관, 냉각 트랩 부착 진공 펌프를 설치하였다. 교반하면서, 실시예 1에서 합성한 비닐옥시부틸글리시딜에테르 79g을 반응 압력 10kPa로 액체 온도가 35℃로 유지되도록 조절하면서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 반응 진행과 함께 생성되는 에틸렌글리콜메틸아세탈을 연속적으로 증류 제거하였다. 반응 3시간만에 반응 전환율이 23

%이었기 때문에, 파라톨루엔술포산을 0.3g 추가 첨가하여 반응을 행한 바, 추가로부터 1시간 후에 반응 전화율이 100%가 되었다. 생성되는 에틸렌글리콜메틸아세탈이 가스 크로마토그래피 상에서 검출되지 않게 될 때까지 4시간 교반을 더 행한 후, 산화마그네슘 0.5g을 첨가하여 중화하여 여과를 행하였다. 목적의 부탄디올모노글리시딜에테르를 순도 88%, 수율 94%로 얻었다. 이 때, 액체 크로마토그래피에 의한 분석에 의해, 얻어진 물질 중에는 부탄디올모노글리시딜에테르와 에틸렌글리콜메틸아세탈의 반응 생성물이라고 생각되는 피크가 5.5% 검출되었다.

[0054] 비교예 2에서는 에틸렌글리콜을 과잉으로 사용하고, 또한 부생되는 에틸렌글리콜메틸아세탈과의 반응물이 생성되어 순도가 저하되었다.

[0055] [비교예 3]

[0056] 1L의 4구 세퍼러블 플라스크에 파라톨루엔술포산 5.0g, 순수 140g을 투입하고, 교반기, 온도계, 공기 도입관, 냉각 트랩 부착 진공 펌프를 설치하였다. 교반하면서, 실시예 1에서 합성한 비닐옥시부틸글리시딜에테르 500g을 액체 온도가 40℃로 유지되도록 조절하면서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 첨가 종료 후, 20kPa까지 감압하고, 건조 공기를 100ml/분으로 도입하면서 1시간 교반을 계속한 후, 가스 크로마토그래피로 반응액을 분석한 바, 비닐옥시부틸글리시딜에테르의 피크는 보이지 않았다. 반응액에 탄산수소나트륨 2.1g을 넣어 중화한 후, 계 내의 물을 로터리 증발기로 농축 증류 제거하여 계 내의 수분이 800ppm 이하인 것을 확인하였다. 농축액을 여과하여 목적의 부탄디올모노글리시딜에테르를 순도 85%, 수율 99%로 얻었다. 이 때, 얻어진 물질 중에 포함되는 부탄디올은 0.2%이고, 아세탈 이량체는 7.2%이었다.

[0057] 비교예 3에서는 아세탈 분해 반응을 행하지 않은 것만이 실시예 1과 상이하하며, 당연히 아세탈 이량체가 잔존한 상태이며, 합성한 부탄디올모노글리시딜에테르의 순도가 실시예 1 및 2보다도 떨어졌다.

[0058] [비교예 4]

[0059] 1L의 4구 세퍼러블 플라스크에 파라톨루엔술포산 5.0g, 순수 140g을 투입하고, 교반기, 온도계, 공기 도입관, 냉각 트랩 부착 진공 펌프를 설치하였다. 교반하면서, 실시예 1에서 합성한 비닐옥시부틸글리시딜에테르 500g을 액체 온도가 40℃로 유지되도록 조절하면서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 첨가 종료 후, 20kPa까지 감압하고, 건조 공기를 100ml/분으로 도입하면서 1시간 교반을 계속한 후, 가스 크로마토그래피로 반응액을 분석한 바, 비닐옥시부틸글리시딜에테르의 피크는 보이지 않았다. 그러나, 액체 크로마토그래피에 의한 분석에서는 아세탈 이량체가 5.3% 생성되어 있었기 때문에, 순수 26g을 첨가하고, 압력을 5kPa로 하여 아세탈 분해 반응을 행하였다. 반응 1시간 후에 분석한 바 아세탈 이량체의 피크가 5.2%로 거의 변화하지 않았다. 또한, 그 후 반응을 계속하여도 아세탈 이량체의 피크는 감소하지 않았다.

[0060] [비교예 5]

[0061] 1L의 4구 세퍼러블 플라스크에 파라톨루엔술포산 5.0g, 순수 140g을 투입하고, 교반기, 온도계, 공기 도입관, 냉각 트랩 부착 진공 펌프를 설치하였다. 교반하면서, 상기에서 합성한 비닐옥시부틸글리시딜에테르 500g을 액체 온도가 40℃로 유지되도록 조절하면서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 첨가 종료 후, 20kPa까지 감압하고, 건조 공기를 100ml/분으로 도입하면서 1시간 교반을 계속한 후, 가스 크로마토그래피로 반응액을 분석한 바, 비닐옥시부틸메타크릴레이트의 피크는 보이지 않았다. 그러나, 액체 크로마토그래피에 의한 분석에서는 아세탈 이량체가 5.3% 생성되어 있었기 때문에, 파라톨루엔술포산 0.05g을 첨가하고, 압력을 5kPa로 하여 아세탈 분해 반응을 행하였다. 반응 1시간 후에 분석한 바 아세탈 이량체의 피크가 5.1%로 거의 변화하지 않았다. 또한, 그 후 반응을 계속하여도 아세탈 이량체의 피크는 감소하지 않았다.

[0062] 비교예 4 내지 5는 아세탈 분해 반응에 있어서 산 또는 물을 단독으로 사용한 예이며, 모두 분해가 발생하지 않았기 때문에, 아세탈 분해에는 산 수용액의 첨가가 필요한 것을 알 수 있었다.