(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0099683
(43) 공개일자 2011년09월08일

(51) Int. Cl.
C07C 231/02 (2006.01) *C07C 233/09* (2006.01)
C07C 233/11 (2006.01) *C08F 20/56* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7010969
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/065435
(87) 국제공개번호 WO 2010/072480
국제공개일자 2010년07월01일
(30) 우선권주장
102008054612.7 2008년12월15일 독일(DE)

(71) 출원인
에보니크 륌 게엠베하
독일 데-64293 다름슈타트 키르쉔알레
(72) 발명자
크네벨, 요하임
독일 64665 알스바흐-헨라인 알스바허 스트라쎄 11
칸브로크, 빌헬름
독일 64625 벤스하임 블라이흐스트라쎄 3
케어쉐어, 볼커
독일 64354 라인하임 본회퍼 스트라쎄 12
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) N－이소프로필(메트)아크릴아미드의 제조 방법

(57) 요 약

임의로 용매 중에서, 메타크릴산 무수물을 이소프로필아민과 반응시키는 간단한 방식으로, N-이소프로필(메트)아크릴아미드를 고순도 및 고수율로 얻을 수 있도록 하는 신규 방법이 기재되어 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

불포화 카르복실산의 무수물을 아민과 불활성 용매 중에서 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 2

불포화 카르복실산의 무수물을 아민과 용매 없이 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아미드 회수 단계로부터 수득된 모액(mother liquor)을 중화시켜 추가적인 아미드를 침전시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 아미드 회수 단계로부터 수득된 모액을 증류하여 (메트)아크릴산을 제거시키고, 잔류 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 5

불포화 카르복실산의 무수물을 1차 아민과 불활성 용매 중에서 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 6

불포화 카르복실산의 무수물을 2차 아민과 불활성 용매 중에서 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 7

불포화 카르복실산의 무수물을 1차 아민과 용매 없이 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 8

불포화 카르복실산의 무수물을 2차 아민과 용매 없이 반응시키고, 형성되는 아미드를 회수하는 것을 특징으로 하는, 불포화 카르복실산의 아미드의 제조 방법.

청구항 9

메타크릴산 무수물을 이소프로필아민과 용매 중에서 반응시키고, N-이소프로필메타크릴아미드를 단리시키는 것을 특징으로 하는, N-이소프로필메타크릴아미드의 제조 방법.

청구항 10

메타크릴산 무수물을 이소프로필아민과 용매 없이 반응시키고, N-이소프로필메타크릴아미드를 단리시키는 것을 특징으로 하는, N-이소프로필메타크릴아미드의 제조 방법.

청구항 11

중합체 또는 공중합체를 제조하기 위한, 단량체의 용도.

청구항 12

기체 수화물 형성 억제제로 사용되는 중합체 또는 공중합체를 제조하기 위한, 단량체의 용도.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 단량체를 중합하여 수득될 수 있는 중합체 또는 공중합체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 임의로 용매 중에서, 메타크릴산 무수물을 이소프로필아민과 반응시키는 간단한 방식으로, N-이소프로필(메트)아크릴아미드를 고순도 및 고수율로 얻을 수 있도록 하는 방법에 관한 것이다. 상기 아미드는 반응 동안에 침전되고, 여과에 의해 단리될 수 있다. 또한, 부산물로서 수득된 메타크릴산을 중화시킴으로써 여과액으로부터 추가적인 생성물 일부를 침전시켜서 추가적으로 수득할 수 있다. 별법으로, 메타크릴산에 용해된 생성물로부터 메타크릴산을 증류시켜 분리할 수 있다.

[0002] 놀라운 것은, 교과서적인 지식과는 달리, 반응물의 등몰 전환(equimolar conversion)이 실질적으로 N-이소프로필암모늄 메타크릴레이트를 형성하지 않는다는 것이다.

배 경 기 술

[0003] **리터 반응(Ritter reaction)**은 카베늄 이온을 형성할 수 있는 기질(예를 들어 강무기산(strong mineral acid) 중 3차 또는 2차 알콜) 및 니트릴로부터 아미드를 제조하게 한다. 예를 들어, N-이소프로필(메트)아크릴아미드는 (메트)아크릴로니트릴 및 이소프로판올로부터 제조될 수 있다. 이러한 방법은 DE 31 31 096에 기술되어 있다. 워크업(workup)하기 위해, 용매의 역할을 하는 산을 중화시켜야 하며 이는 다량의 폐기 염을 생성한다. 더군다나, 생성물은 메타크릴아미드와 같은 불순물을 함유한다.

발명의 내용

[0004] **목적**

[0005] 본 발명의 절차

[0006] 임의로 용매 중에서 무수물을 초기 충전하고, 임의로 냉각시키면서 아민을 계량하여 첨가하는 간단한 방식으로, 치환된 (메트)아크릴아미드가 수득된다.

[0007] 첨가가 완료된 후에, 형성된 생성물의 일부는 일반적으로 이미 결정화되었고, 이는 임의로 생성물의 용액을 냉각시켜 침전을 완료시킨 후에 여과해낼 수 있다. 모액(mother liquor)에 존재하는 (메트)아크릴산을 중화시켜 수율을 증가시킬 수 있으며, 이는 생성물의 추가적인 침전을 유도할 수 있다. 실질적으로 상기 생성물은 정량적으로 형성된다. 수득된 치환된 (메트)아크릴아미드는 일반적으로 95% 초과의 고순도를 갖는다. 워크업하기 위해, 모액을 증류시켜 N-이소프로필메타크릴아미드 및 메타크릴산으로 또한 분리할 수 있다. 단량체의 중합 감도 때문에, 이 과정 동안에는 예를 들어 박층 증발기(thin-layer evaporator)를 사용하여 열적 응력을 최소화하는 것이 적절하다. 얻어진 단량체의 순도 및 수율은, 공지된 방법, 예를 들어 리터 반응에 의해 또는 원료로서 염화카르보닐을 사용하여 제조된 경우의 순도 및 수율보다 높다.

[0008] 출발 물질

[0009] 불포화 카르복실산의 무수물

[0010] 불포화 카르복실산의 유용한 무수물은 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물 또는 이타콘산 무수물을 포함한다.

[0011] 메타크릴산 무수물은 예를 들어, 에보니크 룀 게엠베하(Evonik Roehm GmbH)에 의해 시판된다.

[0012] 아민

[0013] 사용된 아민은 1차 아민 및 2차 아민일 수 있다. 유용한 1차 아민은 임의로 치환된 1차 지방족 아민, 예를 들어 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 도데실아민, 이소프로필아민, 이소부틸아민 및 벤질아민, 및 또한 알릴아민을 포함한다.

[0014] 또한, 1차 지환족 아민, 예를 들어 시클로프로필아민, 시클로부틸아민, 시클로펜틸아민 및 시클로헥실아민을 사용하는 것이 가능하다.

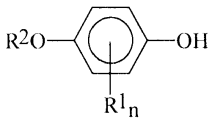
[0015] 사용된 1차 방향족 아민은 아닐린, 단독의 또는 혼합물 형태의 아미노톨루엔 이성체, 및 단독의 또는 혼합물 형태의 크실리딘 이성체일 수 있다. 이러한 화합물은 하나 이상의 할로겐으로 임의로 치환될 수도 있다.

[0016] 2차 지방족 아민, 예를 들어 디메틸아민, 메틸에틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민 및 디옥틸아민이 또한 사용될 수 있다.

[0017] 중합 억제제

[0018] 중합 억제제는 이미 공지된 것들이다. 예를 들어, 안정화를 위해 1,4-디히드록시벤젠이 첨가될 수 있다. 그러나, 달리 치환된 디히드록시벤젠을 사용하는 것 또한 가능하다. 일반적으로, 이러한 억제제는 하기 화학식 (I)로 나타낼 수 있다.

[0019] <화학식 (I)>

[0020] 

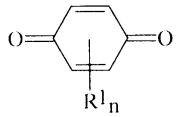
[0021] 상기 화학식에서, R^1은 수소, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 할로겐 또는 아릴, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, Cl, F 또는 Br이고;

[0022] n은 1 내지 4 범위의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이고; 및

[0023] R^2는 수소, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 아릴, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸이다.

[0024] 그러나, 모화합물(parent compound)로서 1,4-벤조퀴논을 함유한 화합물을 사용하는 것 또한 가능하다. 이러한 화합물은 하기 화학식 (II)로 나타낼 수 있다.

[0025] <화학식 (II)>

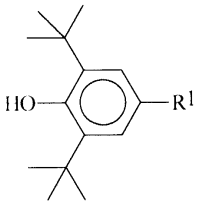
[0026] 

[0027] 상기 화학식에서, R^1은 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 할로겐 또는 아릴, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, Cl, F 또는 Br이고; 및

[0028] n은 1 내지 4 범위의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0029] 마찬가지로, 하기 화학식 (III)의 페놀이 사용된다.

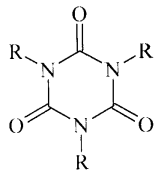
[0030] <화학식 (III)>

[0031] 

[0032] 상기 화학식에서, R^1은 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 아릴 또는 아르알킬, S, O 및 N과 같은 헤테로원자를 함유할 수도 있는, 1수산기 내지 4수산기 알코올을 갖는 프로피온산 에스테르, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸이다.

[0033] 더 유리한 물질 부류는 하기 화학식 (IV)의 트리아진 유도체를 기재로 하는 입체 장애 페놀이다.

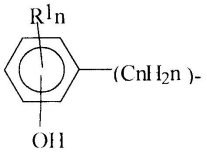
[0034] <화학식 (IV)>



[0035]

[0036] 상기 화학식에서, R은 하기 화학식 (V)의 화합물이다.

[0037] <화학식 (V)>



[0038]

[0039] 상기 화학식에서, R^1은 C_nH_{2n+1}이고, n은 1 또는 2이다.

[0040] 추가적인 공지된 억제제 군은 아민의 군, 특히 입체 장애 아민의 군이다.

[0041] 이러한 억제제는 특히 하기 화학식 (VI)로 나타낼 수 있는 페닐렌디아민을 포함한다.

[0042] <화학식 (VI)>



[0043]

[0044] 상기 화학식에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소, 및 각각 40개 이하, 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 알카릴, 아르알킬 라디칼이고, 바람직하게는 R^1, R^2, R^3 및 R^4 라디칼 중 하나 이상이 수소이다.

[0045] p-페닐렌디아민의 예는 R^1, R^2, R^3 및 R^4 라디칼이 각각 수소인 p-페닐렌디아민; N-페닐-N'-알킬-p-페닐렌디아민류, 예를 들어 N-페닐-N'-메틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-에틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-프로필-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-n-부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-이소부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-sec-부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-tert-부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-n-펜틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-n-헥실-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-(1-메틸헥실)-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민; N-페닐-N',N'-디알킬-p-페닐렌디아민류, 예를 들어 N-페닐-N',N'-디메틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N',N'-디에틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N',N'-디-n-부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N',N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-메틸-N'-에틸-p-페닐렌디아민; N,N-디알킬-p-페닐렌디아민류, 예를 들어 N,N-디메틸-p-페닐렌디아민 및 N,N'-디에틸-p-페닐렌디아민; N,N'-디알킬-p-페닐렌디아민류, 예를 들어 N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디이소부틸-p-페닐렌디아민; N,N'-디아릴페닐렌디아민류, 예를 들어 N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민; N,N,N'-트리알킬-p-페닐렌디아민류, 예를 들어 N,N,N'-트리메틸-p-페닐렌디아민, N,N,N'-트리에틸-p-페닐렌디아민을 포함한다.

[0046] 또한, 페나진 염료는 더 바람직한 군을 구성한다. 이러한 군은 특히 인듈린 및 니그로신을 포함한다. 니그로신은 니트로벤젠, 아닐린 및 금속 철 및 $FeCl_3$를 함유한 염산 용액 중의 아닐린을 가열하면 형성된다. 바람직한 것은 알코올 가용성 아닐린 염료이고, 이 염료는 예를 들어 디아닐리도-N,N-디페닐페노사프라닌과 같은 5개의 벤젠 고리를 포함할 수도 있다. 이러한 물질은 널리 공지되어 있으며, 상업적으로 입수가능하다.

[0047] 화합물 1,4-디히드록시벤젠, 4-메톡시페놀, 2,5-디클로로-3,6-디히드록시-1,4-벤조퀴논, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,2-비스[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐-1-옥소프로폭시메틸]1,3-프로판디일 에스테르, 2,2'-티오디에틸 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)]프로피오네이트, 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페

닐)프로피오네이트, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸-2,2-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸)페놀), 트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-s-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)-s-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온, tert-부틸-3,5-디히드록시벤젠 또는 디페닐-p-페닐렌디아민(DPPD) 및 또한 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실이 특히 성공적으로 사용되며, 이러한 화합물 중에서도 히드로퀴논 모노메틸 에테르(4-메톡시페놀)가 특히 적절하게 사용된다.

[0048] 상기 언급된 억제제는 상업적으로 입수가능하다.

[0049] 에틸렌계 불포화 화합물의 염기 안정화제로서, 상기 언급된 화합물이 단독으로 또는 2 이상의 화합물의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 상기 화합물이 페놀계 화합물인 경우, 중합의 충분한 효율을 보장하기 위해 반응 혼합물 내에 산소가 존재하는 것이 요구된다. 산소 공급자로서 공기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0050] 용매

[0051] 사용된 용매는 모두 불활성 유기 용매, 예를 들어 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소의 혼합물, 예를 들어 석유 에테르, 리그로인, 데카린 또는 벤진일 수도 있다.

[0052] 또한, 방향족 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 이성체, 및 이러한 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0053] 또한, 산소를 함유한 탄화수소, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸 에테르 또는 메틸 tert-부틸 에테르가 유용하다. 물 또한 가능한 불활성 용매인데, 이는 아미드 제조의 반응 조건 하에서 물이 (메트)아크릴계 무수물의 가수분해를 낮은 수준으로 일으키기 때문이다.

[0054] 실시예

[0055] 실시예 1: N-이소프로필메타크릴아미드의 제조

[0056] 기계식 교반기, 적하 깔대기(dropping funnel), 공기 유입 튜브, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 2l 5구 둥근 바닥 플라스크에 메타크릴산 무수물 463g(3 몰), 시클로헥산 504g(6 몰)을 초기 충전하였고, 억제제로 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 0.077g(반응물 기준으로 120 ppm), 및 이소프로필아민 177g(3 몰)을 계량하여 20℃ 미만의 온도에서 1.25 시간 이내로 교반하면서 첨가하였고 공기 스트림(airstream)을 온화하게 가하였다. 이 과정 동안, 결정이 침전되었다. 첨가가 완료된 후에, 상기 현탁액을 4℃ 내지 8℃로 냉각시켰고, 또다른 2.5 시간 동안 교반하여 침전을 완료시켰다. 그 후에, 이를 여과시켜 얻은 결정을 각각 시클로헥산 60g으로 두 번 세척하였고 공기 중에서 건조시켰다. 수율: 순도 97.8%(가스 크로마토그래피로 결정됨)의 N-이소프로필메타크릴아미드 188g(49%).

[0057] 메타크릴산을 중화시키기 위해, 모액을 30% 수산화나트륨 용액 280g과 혼합하였고, 이로 인해 2 개의 상이 형성되었다. 결정질 고체가 침전되는 동안, 상기 혼합물을 실온에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 상기 현탁액을 5℃에서 12 시간 동안 두어 침전을 완료시켰다. 그 후에, 이를 여과시켜 얻은 필터 케이크(filter cake)를 공기 중에서 건조시켰다.

[0058] 수율: 순도 93.8%(가스 크로마토그래피로 결정됨)의 N-이소프로필메타크릴아미드 165 g(이론치의 43%).

[0059] 실시예 2: N-도데실메타크릴아미드의 제조

[0060] 기계식 교반기, 적하 깔대기, 공기 유입 튜브, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 1l 5구 둥근 바닥 플라스크에 메타크릴산 무수물 300g(1.95 몰)을 초기 충전하였고, 억제제로 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 0.06g(생성물 기준으로 120 ppm) 및 히드로퀴논 모노메틸 에테르 0.03g(생성물 기준으로 60 ppm) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 0.003g(생성물 기준으로 6 ppm), 및 용융 N-도데실아민(녹는점: 25 내지 28℃) 361g(1.95 몰)을 계량하여 30 내지 35℃의 온도에서 1.3 시간 이내로 교반하면서 첨가하였고 공기 스트림을 온화하게 가하였다. 첨가가 완료된 후에, 약간의 점성을 띄는 액체 혼합물을 40 내지 45℃의 온도에서 추가로 3시간 동안 교반하였고 실온으로 냉각시켰다. 반응 용기에 증류 장치를 장착하였고, 오일-펌프로 진공(1mbar)을 유지하면서 반응 용기의 하부 온도가 97℃가 되도록 3 시간 이내로 가열하여 메타크릴산을 증류시켜 제거하였다. 그 결과 메타크릴산 154g(이론치의 92%)을 수득하였다. 증류 잔류 물질은 가스 크로마토그래피로 결정된 순도가 98%인 N-도데실메타크릴아미드 490g(이론치의 99%)으로 이루어졌다.

[0061] 실시예 3: N-이소프로필메타크릴아미드의 제조

[0062] 기계식 교반기, 적하 깔대기, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 1l 4구 둥근 바닥 플라스크에 메타크릴산 무수물 300g(1.95 몰)을 초기 충전하였고, 억제제로 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 0.06g(생성물 기준으로 120 ppm) 및 히드로퀴논 모노메틸 에테르 0.03g(생성물 기준으로 60 ppm) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 0.003g(생성물 기준으로 6 ppm), 및 이소프로필아민 115g(1.95 몰)을 계량하여 최대 30℃의 온도에서 3 시간 이내로 교반하면서 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 약간의 점성을 띄는 액체 혼합물을 40℃에서 추가로 3 시간 동안 교반하였고 실온으로 냉각시켰다. 침전된 결정을 흡인 여과시켜 시클로헥산 157g으로 세척하고, 모액과 화합시켰다. 첫 번째 분획물로, 녹는점이 89℃이고 가스 크로마토그래피로 결정된 순도가 99%인 N-이소프로필메타크릴아미드 114g(이론치의 46%)이 수득되었다. 모액을 워크업하기 위해, 이를 비그로(Vigreux) 칼럼(길이 10 cm)이 부착된 엔지더블유, 베르타임(NGW, Wertheim) 사의 디에스 25 래보래토리(DS 25 laboratory) 박막 증발기에 주입시켰고, 시클로헥산 및 메타크릴산을 압력이 1 mbar이고 온도가 130℃인 가열 재킷(heating jacket)에서 빼내었다. 증류 잔류 물질을 실온으로 냉각하여 응고시켰고, 응고 물질은 가스 크로마토그래피로 결정된 순도가 97%인 N-이소프로필메타크릴아미드 130g(이론치의 52%)으로 이루어졌다.

[0063] 비교예 1: 염화 메타크릴로일로부터 N-이소프로필메타크릴아미드의 제조

[0064] 기계식 교반기, 적하 깔대기, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 1l 4구 둥근 바닥 플라스크에 2N 수산화나트륨 용액 500g(1 몰), 이소프로필아민 59g(1 몰)을 초기 충전하였고, 억제제로 2,4-디메틸-6-(tert-부틸)페놀 0.1g, 및 염화 메타크릴로일 104g(1 몰)을 계량하여 실온에서 교반하면서 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 상기 혼합물을 추가로 1 시간 동안 교반하였고 또다른 수산화 나트륨 10g을 첨가하였고 이 혼합물을 추가로 30분 동안 교반하였다. 침전된 결정을 흡인 여과시켰고 공기 중에서 건조하였다. 그 결과, 가스 크로마토그래피로 결정된 순도가 90.7%인 N-이소프로필메타크릴아미드 108g(이론치의 85%)이 수득되었다. 부산물로서 N-이소프로필메타크릴아미드 상에 염화 메틸아크릴로일의 부가 생성물 9%가 존재하였다.

[0065] 비교예 2: 염화 메타크릴로일로부터 N-이소프로필메타크릴아미드의 제조

[0066] 기계식 교반기, 적하 깔대기, 공기 유입 튜브, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 1l 4구 둥근 바닥 플라스크에 톨루엔 300ml 및 이소프로필아민 118g(2 몰)을 초기 충전하였고, 억제제로서 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 0.1g, 및 염화 메타크릴로일 104g(1 몰)을 계량하여 최대 30℃의 온도에서 교반 및 공기를 주입하면서 첨가하였다. 침전된 생성물을 흡인 여과하였고 건조시켰다. 그 결과, 가스 크로마토그래피로 결정된 순도가 82.4%인 N-이소프로필메타크릴아미드 65g(이론치의 51%)이 수득되었다. 부산물로서, N-이소프로필메타크릴아미드 상에 염화 메타크릴로일의 부가 생성물 1.3% 및 메타크릴산 무수물 11%가 존재한다.

[0067] 비교예 3: 100%의 황산 중에서 리터 반응에 따른 메타크릴로니트릴로부터 N-이소프로필메타크릴아미드의 제조

[0068] 기계식 교반기, 적하 깔대기, 공기 유입 튜브, 내부 온도 센서 및 환류 냉각기를 장착한 2l 4구 둥근 바닥 플라스크에 100% 황산 515g(5.25 몰)을 초기 충전하였고, 메타크릴로니트릴 168g(2.5 몰), 이소프로판올 180g(3 몰) 및 2,6-디(tert-부틸)-4-메틸페놀 0.18g의 혼합물을 계량하여 교반 및 2.5 시간 이내로 공기를 주입하면서 첨가하였다. 22 내지 25℃의 범위로 냉각시켜 발열 반응을 유지하였다. 첨가가 완료된 후에, 30℃에서 1 시간 동안 반응을 진행시켰고, 이어서 반응 혼합물을 60℃로 가열시켜 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 그 후에, 이를 실온으로 냉각시켰고 물 750g을 냉각시키면서 70분 이내로 첨가하였는데, 이러한 방법은 온도의 상승을 방지한다. 상기 혼합물을 4l 플라스크로 이동시켰고 추가로 물 925g을 첨가하였고, 이러는 동안 고체를 분리시켰다. 50% 수산화나트륨 용액(대략 815g)을 사용하여 최대 30℃에서 120분 이내로 상기 혼합물을 중화(pH = 7)시켰다. 상기 혼합물을 18℃로 냉각시켰고, 이어서 침전물을 흡인 여과시켰고 이를 각각 냉수 320ml로 4 번 세척하였다. 얻어진 결정질 슬러리를 압축 건조시켰다. 그 결과 N-이소프로필메타크릴아미드와 함께 물 42% 및 황산염 나트륨 22%를 함유한 생성물 1136g이 수득되었다. 가스 크로마토그래피로 결정된 상기 N-이소프로필메타크릴아미드의 순도는 93.5%였으며, 메타크릴아미드 5.9%를 함유하였다.

[0069] 중합체 및 공중합체를 제조하기 위해, 단량체로서 본 발명의 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 단량체는 기체 수화물 형성 억제제로서 사용되는 혼합물 형태의 중합체 또는 공중합체로 중합될 수 있다.