



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월19일

(11) 등록번호 10-1440654

(24) 등록일자 2014년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 207/273 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7019202

(22) 출원일자(국제) 2008년02월11일

심사청구일자 2013년02월07일

(85) 번역문제출일자 2009년09월14일

(65) 공개번호 10-2009-0110943

(43) 공개일자 2009년10월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/051586

(87) 국제공개번호 WO 2008/098887

국제공개일자 2008년08월21일

(30) 우선권주장

07102484.8 2007년02월15일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

JP2000501743 A

GB0930668 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

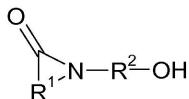
심사관 : 고일영

(54) 발명의 명칭 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르의 촉매적 제조 방법

## (57) 요 약

본 발명은 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 (K)의 존재 하에, 시클릭 N-히드록시알킬화 락탐 (L)을 (메트)아크릴산과 에스테르화 반응시키거나, 또는 1종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르 (D)와 에스테르교환 반응시키는, N-히드록시알킬화 락탐 (L)의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)의 제조 방법에 관한 것이다.

[화학식 L]



상기 식 중,

$\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1-\text{C}_5$ -알킬렌, 또는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 이미노기에 의해 및/또는 하나 이상의 시클로알킬,  $-(\text{CO})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})-$  또는  $-(\text{CO})\text{O}-$ 기에 의해 개재된  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -알킬렌이며, 여기서 언급된 라디칼은 각각 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤테로원자 및/또는 헤테로사이클로 치환될 수 있으며,

단,  $\text{R}^1$ 은 락탐 카르보닐기에 바로 인접한 위치에 탄소 원자 이외에는 어떠한 원자도 가져서는 안되고,

$\text{R}^2$ 는  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -알킬렌,  $\text{C}_5-\text{C}_{12}$ -시클로알킬렌,  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ -아릴렌 또는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 이미노기에 의해 및/또는 하나 이상의 시클로알킬,  $-(\text{CO})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})-$  또는  $-(\text{CO})\text{O}-$ 기에 의해 개재된  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -알킬렌이며, 여기서 언급된 라디칼은 각각 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤테로원자 및/또는 헤�테로사이클로 치환될 수 있거나, 또는

$\text{R}^2\text{-OH}$ 는 화학식  $-\text{[X}_i\text{]}_k\text{-H}$ 의 기이고,

$k$ 는 1 내지 50의 정수이고,

$\text{X}_i$  (각 경우에  $i = 1$  내지  $k$ )는 각각 독립적으로  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-N(H)}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-N(H)}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHCHO})-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHVin}\text{-O}-$ ,  $-\text{CHVin}\text{-CH}_2\text{-O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHPh}\text{-O}-$  및  $-\text{CHPh}-\text{CH}_2\text{-O}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 Ph는 폐닐이고, Vin은 비닐이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

알칼리 금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 (K)의 존재 하에, N-(2-히드록시에틸)파롤리돈, N-(2-히드록시프로필)파롤리돈, N-(2'-(2-히드록시에톡시)에틸)파롤리돈, N-(2-히드록시에틸)카프로락탐, N-(2-히드록시프로필)카프로락탐 및 N-(2'-(2-히드록시에톡시)에틸)카프로락탐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 시클릭 N-히드록시알킬화 락탐 (L)을 (메트)아크릴산 (S)과 에스테르화 반응시키거나, 또는 1종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르 (D)와 에스테르교환 반응시키는 것이며,

상기 알칼리 금속 수산화물은 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이고, 상기 금속 아세틸아세토네이트는 리튬 아세틸아세토네이트 ( $Li(acac)$ ), 나트륨 아세틸아세토네이트 ( $Na(acac)$ ), 칼륨 아세틸아세토네이트 ( $K(acac)$ ) 또는 칼슘 아세틸아세토네이트 ( $Ca(acac)_2$ )로 구성된 군으로부터 선택되는 것인, N-히드록시알킬화 락탐 (L)의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)의 제조 방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

제1항에 있어서, 반응 동안 반응 혼합물에 산소함유 가스를 연속적으로 도입하는 방법.

### 청구항 10

제1항의 방법에 의해 수득가능한 (메트)아크릴산 에스테르 (F)를, (i) 분산액의 제조에서 단량체 또는 공단량체로서, 또는 (ii) 방사선-경화성 코팅 조성물에서, 페인트에서, 또는 제지 분야에서 사용되는 분산액에서 각각 반응성 희석제로서 사용하는 방법.

### 청구항 11

삭제

## 명세서

## 기술분야

[0001] 본 발명은 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르의 촉매적 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 본 발명의 맥락에서, (메트)아크릴산은 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 의미하고, (메트)아크릴산 에스테르는 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 의미한다.

[0003] (메트)아크릴산 에스테르는 보통 (메트)아크릴산을 촉매적 에스테르화 반응시키거나, 또는 다른 (메트)아크릴산 에스테르를 알코올과 촉매적 에스테르교환 반응시켜 제조된다. 강산 또는 염기가 자주 사용되기 때문에, 이러한 방식의 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응에 의해 산- 또는 염기-민감성 (메트)아크릴산 에스테르를 제어된 방법으로 제조하는 것은 일반적으로 불가능하다.

[0004] N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르는 공지되어 있다.

[0005] WO 03/006568 A1에는 촉매로서 p-톨루엔су폰산을 사용하는 아크릴산과 히드록시에틸파롤리돈의 산성 에스테르화 반응이 기재되어 있다. 그러나 수율은 오직 71%에 불과하다.

[0006] 본 출원의 우선일까지는 공개되지 않은 독일 출원 DE 10 2005 052 931.3에는, 불균질 무기염의 존재 하에서 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응을 수행하여 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르를 제조하는 촉매적 방법이 개시되어 있다.

[0007] DE 1 595 233 및 GB 930 668에는 알칼리 금속 알콕시드 및 암모늄 알콕시드 및 또한 티타늄 테트라알콕시드의 존재 하에서의 N-히드록시알킬-락탐과 (메트)아크릴산 에스테르의 에스테르교환 반응이 개시되어 있다. 이 방법의 단점은 생성물 중에 남아있는 미량의 촉매가, 후속되는 임의의 중합에 영향을 주기 때문에, 복잡한 방식으로 생성물로부터 제거되어야 한다는 점이다. 이러한 제거는 통상적으로 수성 스크러빙에 의해 수행되므로 생성물은 추후에 건조되어야 한다.

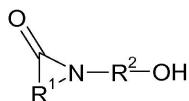
[0008] GB 930 668에는 유사하게 N-히드록시알킬락탐과 (메트)아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르의 제법이 기재되어 있다. 그러나 기재된 반응에서 (메트)아크릴로일 클로라이드를 사용하면 염 형성이 야기되고, 그의 높은 반응성으로 인해 비선택적인 반응, 예를 들어 마이클 부가 반응이 야기된다.

### 발명의 상세한 설명

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르를 단순한 반응물로부터 높은 전환율 및 높은 순도로 제조할 수 있는 대안적인 방법을 제공하는 것이다. 합성은 온화한 조건 하에서 진행되어 낮은 색수 및 높은 순도의 생성물이 생성되도록 해야 한다. 특히 상기 방법은 산업적으로 수행가능해야 한다.

[0010] 상기 목적은 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 (K)의 존재 하에, 시클릭 N-히드록시알킬화 락탐 (L)을 (메트)아크릴산 (S)과 에스테르화 반응시키거나, 또는 1종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르 (D)와 에스테르교환 반응시키는, N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)의 제조 방법에 의해 달성된다.

### 화학식 L



[0011]

[0012] 상기 식 중,

[0013]  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -알킬렌, 또는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 이미노기에 의해 및/또는 하나 이상의 시클로알킬,  $-(\text{CO})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})-$  또는  $-(\text{CO})\text{O}-$ 기에 의해 개재된  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알킬렌이며, 여기서 언급된 라디칼은 각각 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤테로원자 및/또는 헤테로사이클로 치환될 수 있으며,

- [0014] 단, R<sup>1</sup>은 락탐 카르보닐기에 바로 인접한 위치에 탄소 원자 이외에는 어떠한 원자도 가져서는 안되고,
- [0015] R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌, 또는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 이미노기에 의해 및/또는 하나 이상의 시클로알킬, -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- 또는 -(CO)O-기에 의해 개재된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌이며, 여기서 언급된 라디칼은 각각 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤테로원자 및/또는 헤테로사이클로 치환될 수 있거나, 또는
- [0016] R<sup>2</sup>-OH는 화학식 -[X<sub>i</sub>]<sub>k</sub>-H의 기이고,
- [0017] k는 1 내지 50이고,
- [0018] X<sub>i</sub> (각 경우에 i = 1 내지 k)는 각각 독립적으로 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(H)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(H)-, -CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(NHCHO)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHVin-O-, -CHVin-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHPh-O- 및 -CHPh-CH<sub>2</sub>-O-의 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 Ph는 폐닐이고, Vin은 비닐이다.
- [0019] 이하, 반응물 (메트)아크릴산 (S) 및 (메트)아크릴산 에스테르 (D)는 또한 (메트)아크릴 화합물 (B)라는 용어로 약술된다.
- [0020] 본 발명에 따른 방법에 의해서,
- [0021] - 고수율,
- [0022] - 온화한 반응 조건,
- [0023] - 양호한 색수, 및
- [0024] - 반응 혼합물의 정제를 위한 세척 단계 불필요성과 같은 장점을 한가지 이상 가지는, N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴레이트의 제조가 가능하다.
- [0025] 상기 정의에서,
- [0026] 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤테로원자 및/또는 헤�테로사이클로 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌은, 예를 들어, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,6-헥실렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 2-에틸-1,3-프로필렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌, 2,2-디메틸-1,4-부틸렌이고,
- [0027] 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤�테로원자 및/또는 헤�테로사이클로 임의로 치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬렌은, 예를 들어, 시클로프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로옥틸렌, 시클로도데실렌이고,
- [0028] 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤�테로원자 및/또는 헤�테로사이클로 임의로 치환되고, 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자 및/또는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 이미노기에 의해 및/또는 하나 이상의 시클로알킬, -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- 또는 -(CO)O-기에 의해 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌은, 예를 들어, 1-옥사-1,3-프로필렌, 1,4-디옥사-1,6-헥실렌, 1,4,7-트리옥사-1,9-노닐렌, 1-옥사-1,4-부틸렌, 1,5-디옥사-1,8-옥틸렌, 1-옥사-1,5-펜틸렌, 1-옥사-1,7-헵틸렌, 1,6-디옥사-1,10-데실렌, 1-옥사-3-메틸-1,3-프로필렌, 1-옥사-3-메틸-1,4-부틸렌, 1-옥사-3,3-디메틸-1,4-부틸렌, 1-옥사-3,3-디메틸-1,5-펜틸렌, 1,4-디옥사-3,6-디메틸-1,6-헥실렌, 1-옥사-2-메틸-1,3-프로필렌, 1,4-디옥사-2,5-디메틸-1,6-헥실렌, 1-옥사-1,5-펜트-3-에닐렌, 1-옥사-1,5-펜트-3-이닐렌, 1,1-, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥실렌, 1,2- 또는 1,3-시클로펜틸렌, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌, 4,4'-비페닐렌, 1,4-디아자-1,4-부틸렌, 1-아자-1,3-프로필렌, 1,4,7-트리아자-1,7-헵틸렌, 1,4-디아자-1,6-헥실렌, 1,4-디아자-7-옥사-1,7-헵틸렌, 4,7-디아자-1-옥사-1,7-헵틸렌, 4-아자-1-옥사-1,6-헥실렌, 1-아자-4-옥사-1,4-부틸렌, 1-아자-1,3-프로필렌, 4-아자-1-옥사-1,4-부틸렌, 4-아자-1,7-디옥사-1,7-헵틸렌, 4-아자-1-옥사-4-메틸-1,6-헥실렌, 4-아자-1,7-디옥사-4-메틸-1,7-헵틸렌, 4-아자-1-옥사-4-(2'-히드록시에틸)-1,7-헵틸렌, 4-아자-1-옥사-(2'-히드록시에틸)-1,6-헥실렌 또는 1,4-페페라지닐이고,
- [0029] 아릴, 알킬, 아릴옥시, 알킬옥시, 헤�테로원자 및/또는 헤�테로사이클로 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-아릴렌은, 예를 들어, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌, 4,4'-비페닐렌, 톨릴렌 또는 크실릴렌이다.

- [0030]  $R^1$ 의 예는 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,1-디메틸-1,2-에틸렌, 1-히드록시메틸-1,2-에틸렌, 2-히드록시-1,3-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 2-에틸-1,3-프로필렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 및 2,2-디메틸-1,4-부틸렌, 바람직하게는 1,4-부틸렌, 1,5-펜틸렌 및 1,3-프로필렌, 특히 바람직하게는 1,3-프로필렌이다.
- [0031]  $R^2$ 의 예는 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,1-디메틸-1,2-에틸렌, 1-히드록시-메틸-1,2-에틸렌, 2-히드록시-1,3-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,6-헥실렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 2-에틸-1,3-프로필렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌 및 2,2-디메틸-1,4-부틸렌, 1,2-시클로펜틸렌, 1,3-시클로펜틸렌, 1,2-시클로헥실렌, 1,3-시클로헥실렌, 오르토-페닐렌, 3-옥사-1,5-펜틸렌, 3,6-디옥사-1,8-옥틸렌 및 3,6,8-트리옥사-1,8,11-운데실렌, 바람직하게는 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 특히 바람직하게는 1,2-에틸렌 및 1,2-프로필렌, 특히 매우 바람직하게는 1,2-에틸렌이다.
- [0032] 바람직한 종 (L)은 N-(2-히드록시에틸)파롤리돈, N-(2-히드록시프로필)파롤리돈, N-(2'-(2-히드록시에톡시)에틸)파롤리돈, N-(2-히드록시에틸)카프로락탐, N-(2-히드록시프로필)카프로락탐 및 N-(2'-(2-히드록시에톡시)에틸)카프로락탐, 바람직하게는 N-(2-히드록시에틸)파롤리돈 및 N-(2-히드록시프로필)파롤리돈, 특히 바람직하게는 N-(2-히드록시에틸)파롤리돈이다.
- [0033] N-히드록실화 락탐 (L)이 광학 활성이면, 라세미 형태 또는 부분입체이성질체 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하지만, 순수한 거울상이성질체 또는 부분입체이성질체, 또는 거울상이성질체 혼합물로서 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0034] 반응 단계에서, (메트)아크릴산 (S)과의 에스테르화 반응, 또는 바람직하게는 1종 이상의, 특히 오직 1종의 (메트)아크릴산 에스테르 (D)와의 에스테르교환 반응은 본 발명에 따라 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 (K)의 존재 하에서 수행된다.
- [0035] (메트)아크릴산 (S)가 에스테르화 반응에 사용되거나, 포화 알코올의 (메트)아크릴산 에스테르 (D), 바람직하게는 (메트)아크릴산의 포화  $C_1-C_{10}$ -알킬 에스테르 또는  $C_3-C_{12}$ -시클로알킬 에스테르, 더 바람직하게는 (메트)아크릴산의 포화  $C_1-C_4$ -알킬 에스테르가 에스테르교환 반응에 사용될 수 있다.
- [0036] 본 명세서의 맥락에서, 포화는 C-C 다중 결합이 부재한 (당연히, (메트)아크릴로일 단위에서 C=C 이중 결합은 제외) 화합물을 의미한다.
- [0037] 화합물 (D)의 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트 및 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디- 및 모노(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디- 및 모노(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디- 및 모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트이다.
- [0038] 특히 바람직하게는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트 및 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 특히 매우 바람직하게는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 특히 메틸 (메트)아크릴레이트 및 에틸 (메트)아크릴레이트, 더 특히 메틸 (메트)아크릴레이트이다.
- [0039] 본 발명에 따라 사용가능한 촉매 (K)는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0040] 이러한 촉매는 균질 또는 불균질일 수 있다. 본 명세서의 맥락에서, 불균질 촉매는 본 발명에 따라 25°C의 반응 매질에서의 가용성이 1 g/ℓ 이하, 바람직하게는 0.5 g/ℓ 이하, 더 바람직하게는 0.25 g/ℓ 이하인 촉매이다.
- [0041] 본 출원의 맥락에서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물은  $pK_b$ 가 7.0 이하, 바람직하게는 6.0 이하, 더 바람직하게는 4.0 이하인 염기성 화합물을 의미한다.
- [0042] 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물은 고체 형태 또는 용액 형태, 예를 들어 수용액 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물을 고체 형태로 첨가하는 것이 바람직하다.

다.

[0043] 적합한 알칼리 금속 수산화물은, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이다. 적합한 알칼리 토금속 수산화물은, 예를 들어, 수산화마그네슘 및 수산화칼슘이다. 바람직한 것은 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이다.

[0044] 유사하게 적합한 촉매 (K)는 금속 아세틸아세토네이트이다. 금속 아세틸아세토네이트는 2,4-펜탄디온 (아세틸아세톤)의 에놀레이트 음이온을 갖는 금속 칼레이트이고, 화학식  $M_n(C_5H_7O_2)_n$  또는  $M_n(acac)_n$ 의 것이다. 유용한 금속 M에는 다양한 금속, 특히 전이 금속이 포함된다. 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 M이 바람직하다. 적합한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘이다. 알루미늄, 리튬, 나트륨, 칼륨 및 칼슘을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 전이 금속은 바람직하게는 티타늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 코발트, 니켈 및 구리이다. 상기 군의 바람직한 대표물은 리튬 아세틸아세토네이트 ( $Li(acac)$ ), 나트륨 아세틸아세토네이트 ( $Na(acac)$ ) 및 칼륨 아세틸아세토네이트 ( $K(acac)$ ), 및 또한 칼슘 아세틸아세토네이트 ( $Ca(acac)_2$ )이다.

[0045] 촉매 (K)에 의해 촉매되는 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응은 일반적으로 30 내지 140°C, 바람직하게는 30 내지 100°C, 더 바람직하게는 40 내지 90°C, 가장 바람직하게는 50 내지 80°C에서 수행된다.

[0046] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 에스테르화 반응시 배출되는 물 또는 에스테르교환 반응시 형성되는 저비점 알코올이 중류, 적절한 경우 공비물로서 중류되어야 하는 경우, 반응은 온화한 진공, 예를 들어 200 hPa 내지 표준 압력, 바람직하게는 200 내지 600 hPa, 더 바람직하게는 300 내지 500 hPa에서 수행된다.

[0047] 촉매 (K)에 의해 촉매되는 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응의 경우, (메트)아크릴산 (S) 또는 (메트)아크릴산 에스테르 (D) 대 N-히드록시알킬화 락탐 (L)의 몰비는 일반적으로 1 내지 6:1 mol/mol, 바람직하게는 1 내지 5:1 mol/mol, 더 바람직하게는 1 내지 4:1 mol/mol이다.

[0048] 촉매 (K)에 의해 촉매되는 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응의 반응 시간은 일반적으로 45분 내지 18시간, 바람직하게는 2시간 내지 12시간, 더 바람직하게는 3 내지 10시간이다.

[0049] 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트의 군으로부터 선택되는 촉매 (K)의 반응 매질 중 함량은 일반적으로, 사용되는 N-히드록시알킬화 락탐 (L)의 총량을 기준으로, 약 0.01 내지 5 mol %, 바람직하게는 0.1 내지 3 mol %, 더 바람직하게는 0.3 내지 2 mol % 범위이다.

[0050] 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응에서 (하기한 바와 같은) 중합 저해제는 절대적으로 필수적이다.

[0051] 촉매 (K)에 의해 촉매되는 반응 동안 산소 기체 (하기 참조)가 존재하는 것이 바람직하다.

[0052] 따라서 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 반응 동안 반응 혼합물로 산소함유 가스를 연속적으로 도입한다. 조 생성물의 예를 들어 중류 또는 정류에 의한 추가적 후처리의 경우 연속적 산소 도입이 바람직하다.

[0053] 본 발명의 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응에서 생성물은 일반적으로 색수 500 APHA 미만, 바람직하게는 200 APHA 미만, 더 바람직하게는 150 APHA 미만 (DIN ISO 6271에 따름)으로 수득된다.

[0054] 반응은 유기 용매 또는 이의 혼합물 중에서, 또는 용매의 첨가 없이 진행될 수 있다. 혼합물은 일반적으로 실질적으로 무수이며, 즉, 물 함량이 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더 바람직하게는 1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다. 일반적으로 물 함량은 100 내지 5000 ppm, 바람직하게는 500 내지 1000 ppm 범위이다. 또한, 혼합물에는 1차 및 2차 알코올이 실질적으로 부재하는데, 즉 알코올 함량이 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더 바람직하게는 1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다.

[0055] 적합한 유기 용매는 상기 목적으로 공지된 것, 예를 들어 3차 모노올, 예컨대  $C_3-C_6$ -알코올, 바람직하게는 tert-부탄올, tert-아밀 알코올, 피리딘, 폴리- $C_1-C_4$ -알킬렌 글리콜 디- $C_1-C_4$ -알킬 에테르, 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 디- $C_1-C_4$ -알킬 에테르, 예를 들어 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 500,  $C_1-C_4$ -알킬렌 카르보네이트, 특히 프로필렌 카르보네이트,  $C_3-C_6$ -알킬 아세테이트, 특히 tert-부틸 아세테이트, THF, 툴루엔, 1,3-디옥솔란, 아세톤, 이소부틸 메틸 케톤, 에틸 메틸 케톤, 1,4-디옥산, tert-부틸 메틸 에테르, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 툴루엔, 헥산, 디메톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄, 아세토

니트릴, 및 이의 단일상 또는 다중상 혼합물이 있다.

[0056] 에스테르교환 반응의 특히 바람직한 실시양태에서, 반응은 반응물로 사용된 (메트)아크릴산 에스테르 (D) 중에서 수행된다. 반응이 종결된 후에 생성물 (F)가, 반응물로서 사용된 (메트)아크릴산 에스테르 (D) 중의 약 10 내지 80 중량% 용액, 특히 20 내지 50 중량% 용액으로서 수득되는 방식으로 반응을 수행하는 것이 특히 매우 바람직하다.

[0057] 반응물은 반응 매질 중에 용해된 형태로 존재하거나, 고체로서 혼탁되거나 유탁액으로 존재한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 및 금속 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 (K)는 용매의 부재 하에 및 바람직하게는 고체로서 사용한다.

[0058] 반응은 예를 들어 관형 반응기 또는 교반 반응기 배터리(battery) 내에서 연속식으로, 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 모든 안정화제 및 촉매 (K)는 반응의 시작 전에 완전히 첨가되는데, 즉 반응 동안 연속적으로 첨가되지 않는다.

[0059] 반응은 이러한 반응에 적합한 모든 반응기에서 수행할 수 있다. 이러한 반응기는 당업자에게 공지되어 있다. 반응을 교반 탱크 반응기 또는 고정층 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0060] 반응 혼합물을 혼합하기 위해, 임의의 방법을 사용할 수 있다. 특수 교반기 장치가 필요하지는 않다. 혼합은, 예를 들어 가스, 바람직하게는 산소함유 가스 (하기 참조)를 주입함으로써 수행할 수 있다. 반응 매질은 단일상 또는 다중상일 수 있고, 반응물은 이에 용해, 혼탁 또는 유탁된다. 온도는 반응 동안 목적하는 값으로 조절되고, 필요에 따라 반응의 진행 동안 상승 또는 감소시킬 수 있다.

[0061] 에스테르화 반응의 경우 물의 제거, 또는 에스테르교환 반응의 경우 (메트)아크릴산 에스테르 (D)로부터 배출된 알코올의 제거는 자체로서 공지된 방법, 예를 들어 감압, 공비 제거, 스트리핑, 흡수, 막을 통한 투과증발 및 확산, 또는 추출에 의해 연속적으로 또는 단계적으로 수행된다.

[0062] 유리하게는, 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응은 산소함유 가스, 바람직하게는 공기 또는 공기-질소 혼합물 중에서 수행된다.

[0063] 스트리핑은, 적절한 경우 증류에 추가적으로, 예를 들어 산소함유 가스, 바람직하게는 공기 또는 공기-질소 혼합물을 반응 혼합물에 통과시켜 수행할 수 있다. 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서 산소함유 가스는 반응 혼합물에 연속적으로 도입된다.

[0064] 흡수에 적합한 매체는 바람직하게는 분자체 또는 제올라이트 (세공 크기가, 예를 들어 약 3 내지 10 옹스트롬 범위임)이고, 증류에 의해, 또는 적합한 반투막의 보조를 받아 제거할 수 있다.

[0065] 그러나, 또한 (메트)아크릴산과의 에스테르화 반응에 재사용하기 위해, 혼히 공비물을 형성하는 (메트)아크릴산 에스테르 (D) 및 이의 모 알코올의 혼합물을 직접 (메트)아크릴산 에스테르 (D)의 제조를 위한 플랜트 내에 공급할 수 있다.

[0066] 반응이 종결된 후, 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응에서 수득되는 반응 혼합물은 추가 정제 없이 사용하거나, 필요한 경우 추가 단계에서 정제할 수 있다.

[0067] 일반적으로 후처리 단계에서, 사용된 촉매 (K)만을 반응 혼합물로부터 제거하고, 반응 생성물을 사용된 임의의 유기 용매로부터 제거한다.

[0068] 촉매 (K)의 제거는 일반적으로 여과, 전기여과, 흡수, 원심분리 또는 경사분리에 의해 또는 증류 또는 정류에 의해 수행된다. 제거된 촉매 (K)는 후속하여 추가 반응에 사용할 수 있다.

[0069] 유기 용매로부터의 제거는 일반적으로 증류, 정류, 또는 고체 반응 생성물의 경우 여과에 의해 수행된다.

[0070] 그러나, 정제 단계에서는 촉매 (K) 및 사용된 임의의 용매만을 제거하는 것이 바람직하다.

[0071] 적절한 경우 정제된 반응 혼합물을 바람직하게는 증류시켜, N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)를 미전환된 (메트)아크릴산 (S) 또는 미전환된 (메트)아크릴산 에스테르 (D) 및 형성된 임의의 부산물로부터 증류 분리시킨다. 상기한 바와 같이, 증류 또는 정류에 의한 조 생성물의 후처리 시, 연속적으로 산소를 도입하는 것이 바람직하다.

[0072] 증류 유닛은 보통 순환 증발기 및 응축기를 갖는 통상적인 디자인의 정류탑이다. 공급물은 바람직하게는 탑저 영역으로 공급되고, 여기서 탑저 온도는, 예를 들어 130 내지 160°C, 바람직하게는 150 내지 160°C이고, 탑정

온도는 바람직하게는 140 내지 145°C이고, 탑정 압력은 3 내지 20 mbar, 바람직하게는 3 내지 5 mbar이다. 또한, 당업자는 특정한 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)가 중류에 의해 정제될 수 있는 다른 온도 및 압력 범위를 결정할 수 있다는 점이 이해될 것이다. 목적하는 생성물이 분해 반응에 최소한으로 노출되도록 하는 조건 하에서, 반응물 및 부산물로부터 목적하는 생성물을 분리하는 것이 필수적이다.

[0073] 중류 유닛은 일반적으로 5개 내지 50개의 이론판을 갖는다.

[0074] 중류 유닛은 자체로 공지된 디자인이며, 통상적인 내장물을 갖는다. 유용한 탑 내장물에는 원칙상 모든 통상적인 내장물, 예를 들어 단, 구조화 충전물 및/또는 불규칙 충전물이 포함된다. 단 중에서는, 포종단, 체단, 밸브단, 토르만 (Thorman) 단 및/또는 이중류 단이 바람직하고; 불규칙 충전물 중에서는, 링, 나선, 새들, 라시히링, 인토스 (Intos) 링 또는 폴 (Pall) 링, 배럴 (Barrel) 또는 인탈록스 (Intalox) 새들, 탑-팩 (Top-Pak) 등, 또는 끈을 포함하는 것이 바람직하다.

[0075] 목적하는 생성물을 회분식으로 중류하는 것이 바람직하며, 이때 먼저 반응 혼합물로부터 저비점 물질, 통상 용매 또는 미전환된 (메트)아크릴산 (S) 또는 (메트)아크릴산 에스테르 (D)가 제거된다. 이러한 저비점 물질이 제거된 후, 중류 온도를 증가시키고/시키거나 진공을 감소시켜, 목적하는 생성물을 중류해낸다.

[0076] 남아있는 중류 잔류물은 통상 폐기된다.

[0077] 본 발명의 에스테르화 반응 또는 에스테르교환 반응의 반응 조건은 온화하다. 낮은 온도 및 다른 온화한 조건에 기인하여, 다르게는 예를 들어 강산성 또는 염기성 촉매로부터 야기되거나, 사용된 (메트)아크릴 화합물 (B)의 목적하지 않는 자유-라디칼 중합의 결과로서 야기될 수 있으며, 다르게는 안정화제의 첨가에 의해서만 방지될 수 있는, 반응 중 부산물의 형성이 방지된다.

[0078] 본 발명의 반응에서, 임의의 경우에 (메트)아크릴 화합물 (B) 중에 존재하는 저장 안정화제에 더하여, 반응 혼합물에 부가적 안정화제, 예를 들어 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 폐노티아진, 폐놀, 예를 들어 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 또는 N-옥실, 예컨대 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸페리딘 N-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸페리딘 N-옥실 또는 바스프 액티엔제젤샤프트(BASF Aktiengesellschaft) 사제의 유비눌(Uvinul; 등록상표) 4040P, 또는 아민, 예컨대 바스프 액티엔제젤샤프트 사제의 케로빗 (Kerobit; 등록상표) BPD (N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민)를, 예를 들어 50 내지 2000 ppm의 양으로 첨가할 수 있다.

[0079] 본 발명에 따라 사용되는 촉매 (K)는 극히 낮은 부반응 경향을 나타낸다.

[0080] 또한, 본 발명의 반응 조건 하에서 반응이 매우 선택적이어서, (전환율을 기준으로) 일반적으로 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만의 부산물이 생성된다.

[0081] 본 발명에 따라 제조되는 N-히드록시알킬화 락탐의 (메트)아크릴산 에스테르 (F)는, 예를 들면 아크릴성 분산액과 같은 분산액의 제조에서 단량체 또는 공단량체로서의, 예컨대 방사선-경화성 코팅 조성물 또는 페인트, 바람직하게는 외장용 페인트에서, 및 제지 분야에서 사용하기 위한 분산액에서 반응성 희석제로서의 용도를 제공한다.

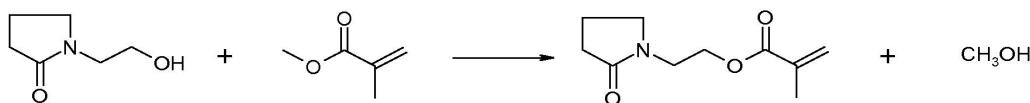
[0082] 하기 실시예는 본 발명의 특성을 예시하려는 의도이며, 본 발명을 이에 제한하려는 의도는 아니다.

### 실시예

[0083] 본 명세서에서 모든 "부"는 달리 지시하지 않는 한, "중량부"를 의미한다.

[0084] 실시예 1

[0085] 촉매로서 수산화리튬을 사용하고 후속하여 정제 중류하는, N-(2-히드록시에틸)페롤리돈 메타크릴레이트의 제법



[0086] [0087] 올더쇼(Oldershaw) 컬럼 및 액체 분배기를 갖는 750 ml 미니플랜트 반응기에서 에스테르교환 반응을 수행하였다. 환류비는 25:1 (환류량:유출량)이고, 교반 속도 (앵커 교반기)는 400 rpm이고, 공기 도입 속도는 1.5 l /h였다.

[0088] 장치에 먼저 280 mg의 히드로퀴논 모노메틸 에테르 (350 ppm), 40 mg의 폐노티아진 (50 ppm), 600 g (6.0 mo

1)의 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 및 194 g (1.5 mol)의 히드록시에틸피롤리돈을 충전하고 교반하였다. 후속하여, 0.72 g (30 mmol; 히드록시에틸피롤리돈을 기준으로 2.0 mol%)의 고체 수산화리튬을 첨가하고, 진공 (300 mbar)을 수립하고, 혼탁액을 가열하였다 (재킷 온도는 항온 조절기로 120°C로 조절하였음). 약 10분 후에, 혼탁액이 끓기 시작했고, 이 시점을 출발점으로 선택하였다 ( $t = 0$ 분). 반응 동안, 중류액 (MMA 및 메탄올의 공비율)을 연속적으로 제거하였다. 300분 후 반응을 종결시키고 진공을 해제하였다. 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 494 g의 조 생성물이 수득되었다.

[0089] 후속하여, 안정화를 위하여 247 g의 조 생성물에 200 ppm의 케로비트 (등록상표) BPD (바스프 악티엔케젤샤프트, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민)을 첨가하였다. 혼합물을 감압하에서 중류하자, 과량의 메틸 메타크릴레이트가 먼저 제거되고, 그 다음 목표 생성물이 수득되었다 (1.3 mbar에서 131-132°C). 중류시, 중류될 혼합물에 산소를 주입하였다.

[0090] 하기 조성을 가지는 133.5 g (90% 수율)의 생성물이 수득되었다 (GC 분석): 97.8%의 N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트, 0.6%의 히드록시에틸피롤리돈, 0.2%의 메틸 메타크릴레이트 및 1.4%의 기타 부산물. APHA 색수는 67이었다. 9 g의 잔류물이 탑저에 남아있었다.

[0091] 실시예 2

[0092] 촉매로서 수산화나트륨을 사용하고 후속하여 정제 중류하는, N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트의 제법

[0093] 촉매로서 수산화리튬 대신에 1.2 g (30 mmol; 히드록시에틸이미다졸을 기준으로 2.0 mol%)의 고체 수산화나트륨을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 유사하게 반복하였다. 120분 후 반응을 종결시키고, 진공을 해제하였다. 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 644 g의 조 생성물이 수득되었다.

[0094] 후속하여, 안정화를 위하여 조 생성물에 200 ppm의 케로비트 (등록상표) BPD (바스프 악티엔케젤샤프트, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민)을 첨가하였다. 혼합물을 감압하에서 중류하자, 과량의 메틸 메타크릴레이트가 먼저 제거되고, 그 다음 목표 생성물이 수득되었다 (2.8 mbar에서 142-144°C). 중류시, 중류될 혼합물에 산소를 주입하였다.

[0095] 하기 조성을 가지는 258 g (87% 수율)의 생성물이 수득되었다 (GC 분석): 95.5%의 N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트, 0.6%의 히드록시에틸피롤리돈, 0.1%의 메틸 메타크릴레이트 및 1.4%의 기타 부산물. APHA 색수는 50이었다. 14 g의 잔류물이 탑저에 남아있었다.

[0096] 실시예 3

[0097] 촉매로서 수산화칼륨을 사용하고 후속하여 정제 중류하는, N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트의 제법

[0098] 촉매로서 수산화리튬 대신에 1.68 g (30 mmol; 히드록시에틸이미다졸을 기준으로 2.0 mol%)의 고체 수산화칼륨을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 유사하게 반복하였다. 120분 후 반응을 종결시키고, 진공을 해제하였다. 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 636 g의 조 생성물이 수득되었다.

[0099] 후속하여, 안정화를 위하여 조 생성물에 200 ppm의 케로비트 (등록상표) BPD (바스프 악티엔케젤샤프트, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민)을 첨가하였다. 혼합물을 감압하에서 중류하자, 과량의 메틸 메타크릴레이트가 먼저 제거되고, 그 다음 목표 생성물이 수득되었다 (5.5 mbar에서 156-158°C). 중류시, 중류될 혼합물에 산소를 주입하였다.

[0100] 하기 조성을 가지는 258 g (79% 수율)의 생성물이 수득되었다 (GC 분석): 98.5%의 N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트, 0.5%의 히드록시에틸피롤리돈 및 1.4%의 기타 부산물. 메틸 메타크릴레이트는 더이상 존재하지 않았다. APHA 색수는 58이었다. 45 g의 잔류물이 탑저에 남아있었다.

[0101] 실시예 4

[0102] 촉매로서 수산화리튬을 사용하고 안정화제로서 페노티아진을 사용하지 않고, 후속하여 정제 중류하지 않는, N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트의 제법

[0103] 실시예 1에 기재한 장치에 먼저 280 mg의 히드로퀴논 모노메틸 에테르 (350 ppm), 600 g (6.0 mol)의 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 및 194 g (1.5 mol)의 히드록시에틸피롤리돈을 충전하고 교반하였다. 후속하여, 1.08 g (45 mmol; 히드록시에틸피롤리돈을 기준으로 3.0 mol%)의 고체 수산화리튬을 첨가하고, 진공 (300 mbar)을 수

립하고, 혼탁액을 가열하였다 (재킷 온도는 항온 조절기로 120°C로 조절하였음). 약 10분 후에, 혼탁액이 끓기 시작했고, 이 시점을 출발점으로 선택하였다 ( $t = 0$ 분). 반응 동안, 중류액 (MMA 및 메탄올의 공비율)을 연속적으로 제거하였다. 180분 후 탑저의 온도를 60°C로 조절하고, 과량의 MMA를 감압하에서 제거하였다. 후속하여 진공을 해제하고, 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 287 g의 조 생성물 (수율 97%)을 하기 조성을 가지는 미황색 액체로 수득하였다 (GC 분석): 96.5 %의 N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트, 0.4%의 히드록시에틸피롤리돈, 0.7%의 메틸 메타크릴레이트 및 2.3%의 기타 부산물. APHA 색수는 125이었다.

[0104] 실시예 5

촉매로서 수산화칼륨을 사용하고 안정화제로서 히드로퀴논 모노메틸 및 폐노티아진을 사용하지 않고 후속하여 정제 중류하지 않는, N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트의 제법

실시예 1에 기재한 장치에 먼저, 15 ppm의 히드로퀴논 모노메틸 에테르로 안정화시킨 308 g (3.1 mol)의 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 및 100 g (0.77 mol)의 히드록시에틸피롤리돈 (APHA 색수 118)을 충전하고 교반하였다. 후속하여, 0.86 g (15 mmol; 히드록시에틸피롤리돈을 기준으로 2.0 mol%)의 고체 수산화칼륨을 첨가하고, 진공 (300 mbar)을 수립하고, 혼탁액을 가열하였다 (재킷 온도는 항온 조절기로 120°C로 조절하였음). 약 10분 후에, 혼탁액이 끓기 시작했고, 이 시점을 출발점으로 선택하였다 ( $t = 0$ 분). 반응 동안, 중류액 (MMA 및 메탄올의 공비율)을 연속적으로 제거하였다. 150 후 탑저의 온도를 60°C로 조절하고, 과량의 MMA를 감압하에서 제거하였다. 후속하여 진공을 해제하고, 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 143 g의 생성물 (수율 94%)을 하기 조성을 가지는 미황색 액체로 수득하였다 (GC 분석): 95.3%의 N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트, 1.1%의 히드록시에틸피롤리돈, 1.7%의 메틸 메타크릴레이트 및 2.0%의 기타 부산물. APHA 색수는 92였다.

[0107] 실시예 6

촉매로서 나트륨 아세틸아세토네이트를 사용하고 후속하여 정제 중류하는, N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트의 제법

촉매로서 수산화리튬 대신에 4.2 g (30 mmol; 히드록시에틸이미다졸을 기준으로 2.0 mol%)의 고체 나트륨 아세틸아세토네이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1을 유사하게 반복하였다. 180분 후 반응을 종결시키고, 진공을 해제하였다. 혼탁액을 냉각시킨 후, 가압 흡입 필터를 통해 여과하였다. 457 g의 조 생성물이 수득되었다.

후속하여, 안정화를 위하여 448 g의 조 생성물에 200 ppm의 케로비트 (등록상표) BPD (바스프 악티엔케젤샤프트, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민)을 첨가하였다. 혼합물을 감압하에서 중류하자, 과량의 메틸 메타크릴레이트가 먼저 제거되고, 그 다음 목표 생성물이 두 분획물로 수득되었다 (4 mbar에서 148-149°C). 중류시, 중류될 혼합물에 산소를 주입하였다. 39 g의 잔류물이 탑저에 남아있었다.

하기 조성 (GC 분석) 및 색수를 가지는 229 g (79% 수율)의 생성물이 수득되었다.

분획	생성물 <sup>1)</sup> [%]	HEP <sup>2)</sup> [%]	MMA [%]	부산물 <sup>3)</sup> [%]	색수 [APHA]
1 (183 g)	95.1	2.7	0.5	1.7	63
2 (46 g)	92.8	3.5	0.5	3.2	79

<sup>1)</sup> N-(2-히드록시에틸)피롤리돈 메타크릴레이트  
<sup>2)</sup> 히드록시에틸피롤리돈  
<sup>3)</sup> 기타 부산물의 총합