(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07C 67/60

(45) 공고일자 2003년11월01일
(11) 등록번호 10-0389099
(24) 등록일자 2003년06월13일

(21) 출원번호 10-1995-0026364
(22) 출원일자 1995년08월24일

(65) 공개번호 특1996-0029306
(43) 공개일자 1996년08월17일

(30) 우선권주장 08/371176 1995년01월11일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자 윌리엄바우어,주니어
미국,19006펜실바니아,헌팅턴밸리,윈드롭로드2046

리타카리나업맥시스
미국,10027,뉴욕,아파트7-비,리버사이드드라이브560

넬슨이반큐로스
미국,18969펜실바니아,텔포드,코블러코트111

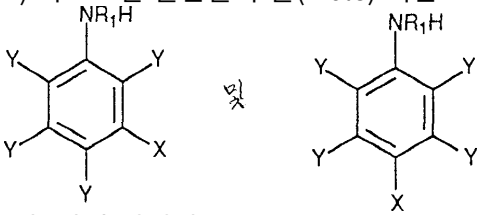
(74) 대리인 손원
전준항

심사관 : 강전관

(54) α,β-불포화에스테르의정제방법

요약

본 발명은 에스테르를 하나 또는 그 이상의 선택된 페닐렌디아민 및 산으로 처리하여 α, β-불포화 카르복시산 에스테르에서 카르보닐-함유 불순물을 제거하는 방법에 관한 것으로,
a) 카르보닐 불순물을 함유하는 α, β-불포화 카르복시산 에스테르를
1) 카르보닐 불순물의 몰(mole) 기준으로 하기 식을 갖는 페닐렌디아민 1-100몰비; 및



(단, 상기 식에서
X 는 NR_1R_2 이고
R_1 R_2 및 Y는 수소, C1-C4 알킬, 페닐 혹은 나프틸로 부터 독립적으로 선택된다.)
2) 페닐렌디아민의 당량을 기준으로 C1-C4 카르복시산, 술폰산, 인산, 황산 혹은 이들의 혼합물로 부터 선택된 산을 1-1500 당량비로;
혼합하여 처리된 에스태르 혼합물을 형성하는 단계; 및
b) 처리및 에스테르 혼합물을 최고 100 시간 동안 20-150℃ 로 유지하는 단 계; 로 구성된다.

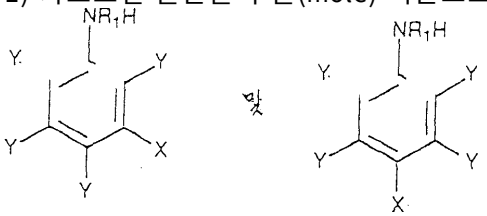
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 α, β-불포화 카르복시산 에스테르, 특히 아크릴 혹은 메타크릴(이하, '(메트)아크릴'이라 한다)에스테르에서 카르보닐-함유 불순물을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 에스테르는 프로필렌, 이소부틸렌, tert 부탄올, 메타크롤레인, 아크롤레인 혹은 이소부티르알데히드를 기상산화시키는 것과 같은 산화단계에 의해 아크릴 혹은 메타크릴산을 형성한 후 이를 각각 (메트) 아크릴 에스테르로 에스테르화시켜 제조하여, 이와같은 생성된 결과 혼합물에는 예를들면 벤즈알데히드, 푸르푸랄, 프로토아네모닌, 메타크롤레인 및 아크롤레인 등의 알데히드 및 케톤과 같은 카르보닐-함유 불순물이 다량 함유되어 있다. 이와같은 불순물은 순차반응에서 α, β-불포화 에스테르와 반응하거나, 순차반응에서 에스테르와 반응되어야 하는 다른 반응물과 반응하거나, 반응하여 착색된 불순물을 형성하거나 혹은 직접적으로 순차반응을 저해할 수 있음으로 바람직하지 않은 것이다.
더욱이, 이들 불순물은 에스데르의 후속 정제단계를 방해할 수 있다. 이와같은 이유로 인하여 에스테르, 특히 (메트)아크릴 에스테르에서 상기 불순물을 제거하는 것이 매우 바람직하다.
(메트)아크릴산과 같은 α, β-불포화산에서 알데히드 및 케톤같은 카르보닐 불순물을 제거하는데 아민을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그러나, α, β-불포화산에서 불순물을 제거하는데 효과적인 아민이 α, β-볼포화 에스에르에서 불순물을 감소 혹은 제거하는데는 효과적이지 못하다.
예를들면, 아닐린은 아크릴산에서 카르보닐 불순물을 제거하는데는 매우 효과적이지만 부틸 아크릴레이트에서 불순물을 감소시키는데는 효과적이지 못함을 발견하였다. 참고로 일본특허 공개 제 52-23017('JK017')에는 R^1-NH-R-NH-R^2 형태로 된 폴리아민 존재하에 (메트) 아크릴산 및 에스테르를 증류시키는 정제방법이 개시되어 있다. 이 방법은 중성조건에서 행하여야 하며 'R'이 페닐렌기인 경우, 이 방법은 아미노기가 서로 직접 인접된 것(즉, 1,2 혹은 0-위치)만이 효과적이다. JK017 에서 가르치고 있는 바와같이 디아민과 카르보닐 불순물 사이에 형성된 고리 화합물은 1,2 관계가 아닌 다른 디아미노페닐렌으로 부터는 형성되지 않으므로 오르소 인접이 요구된다. 따라서 디아민이 저렴하고 이용성등으로 인하여 이와같은 아민을 사용하는 것이 좋더라도 예를들면 m-페닐렌디아민 및 p-메틸렌 디아민은 특히 배제하여야 한다.
이에, 본 발명의 목적은 효과적이고 저렴한 방법으로 α, β-불포화 에스테르, 특히 (메트) 아크릴 에스테르에서 불순물을 감소시켜 고순도의 α, β-불포화 에스테르를 제공하는 것이다.
본 발명자들은 산, 특히 무기산 혹은 아크릴산 혹은 메타크릴산과 같은 유기 산 존재하에 에스테르를 하나 또는 2 이상의 선택된 페닐렌디아민으로 처리함으로써 α, β-불포화 카르복시산 에스테르, 예를들면 (메트)아크릴 에스테르에서 카르보닐-함유 불순물을 실질적으로 감소시키거나 완전히 제거할 수 있음을 발견하였다. 상기 처리된 에스테르 혼합물을 임의로 수성 염기로 산중화, 수세 및 증류시킬 수 있다.
본 발명은 새롭고, 저렴하고 간편한 효과적인 α, β-불포화 에스테르 정제방법을 제공하는 것이다. 따라서,
a) 카르보닐 불순물을 함유하는 α, β-불포화 카르복시산 에스테르를
1) 카르보닐 불순물의 물(mole) 기준으로 하기 식을 갖는 페닐렌디아민 1-100몰비; 및



(단. 상기 식에서
X 는 NR_1R_2 이고
R_1, R_2 및 Y는 수소, C1-C4 알킬, 페닐 혹은 나프틸로 부터 독립적으로 선택된다.)
2) 페닐렌디아민의 당량을 기준으로 C1-C4 카르복시산, 술폰산, 인산, 황산 혹은 이들의 혼합물로 부터 선택된 산을 1-1500 당량비로;
혼합하여 처리된 에스테르 혼합물을 형성하는 단계; 및
b) 처리된 에스테르 혼합물을 최고 100시간 동안 20-150℃ 로 유지하는 단계; 를 포함하는 카르보닐 불순물을 함유하는 α, β-불포화 카르복시산 에스테르를 정제하는 방법이 제공된다.
본 발명은 또한 상기 처리된 에스테르 혼합물을 수성 염기로 중화하고 수성 세척하는 임의의 단계를 포함할 수 있다. 실질적으로 카르보닐이 제거된 α, β-불포화카르복시산 에스테르를 제조하는 바람직한 방법으로서 상기 처리된 에스테르 혼합물을 임의의 산중화 및 수성 세척하거나 하지 않고 증류할 수도 있다.
이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
본 발명에 의한 방법으로 정제할 수 있는 α, β-불포화 카르복시산 에스테르(이하, '에스테르'라 한다)로는 예를들면 아크릴산, 메타크릴산, 2-부텐산, 시클로헥센산, 말레산 혹은 이타콘산과 같은 C3-C10 α, β-불포화 카르복시산과 예를들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, 예를들면 n, iso, sec 및 tert-부탄올과 같은 부틸알코올, 시클

로헥산올, 옥탄올, 에틸 헥산올, 글리콜 및 데칸올과 같은 C1-C10알코올로 부터 생성된 생성물을 포함한다. 바람직한 에스테르는 C3-C5 카르복시산과 C1-C5 알코올로 부터 생성된 것이며; 보다 바람직하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 가장 바람직하게는 상업적 중요성 및 다량 생산등으로 인하여 에틸 아크릴레이트와 부틸 아크릴레이트이다.

상기 에스테르는 물에 용해시키지 않고 (순수한, neat) 혹은 벤젠, 툴루엔, 크실렌 혹은 에틸 벤젠과 같은 방향족 용매 및 n-헥산, n-헥탄 혹은 시클로헥산과 같은 탄화수소 용매와 같은 물 불용성 유기 용매에 용해된 용액으로 처리할 수 있다.

바람직한 용매로는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함하지만 용매를 사용하지 않고 순수한 에스테르를 처리하는 것이 바람직하다. 페닐렌디아인과 산의 첨가순서가 카르보닐 불순물의 제거효과에 결정적인 것으로 여겨지지는 않는다.

상기 에스테르는 배지(batchwise)처리 즉, 에스테르에 디아인과 산을 첨가하고, 교반 혹은 흔들어서 혼합하고, 필요하면 수성 염기처리후 수성 세척한 다음 필요하면 증류하여 처리하거나 혹은 연속적인 방법 즉 혼합기에 에스테르, 디아민 및 산성분을 도입하고, 교반하거나 흔들어서 이들을 연속적으로 혼합한 후 혼합물을 용기(Stanading vessel)에 공급하여 층을 분리한 다음 용기에서 에스테르와 수성층을 별도로 그리고 연속하여 회수처리할 수 있다.

에스테르에서 분리한 다음, 하나 또는 그 이상의 수용액을 버리거나 혹은 부가 에스테르 처리에 사용할 수 있다. 또한 수용액을 에스테르를 추출하기 전에 새로운 수용액과 혼합할 수 있다.

예를들면 하이드로 퀴논(HQ), HQ 의 모노메틸 에테르, 메틸렌 볼루, 페노티아진, 살리실산 구리 혹은 디알킬디티오카르밤산 구리와 같은 하나 또는 그 이상의 중합개시제가 존재함으로 해서 공정에 악영향을 미치지는 않는다.

여러가지 아민은 에스테르에서 카르복시-함유 불순물을 제거하는데 효과적이지 못하다; 예를들면 알킬 아민은 과염기성이기 때문에 상대적으로 효과적이지 못 한 것으로 일반적으로 알려져 있다. 아닐린 또한 산이 존재하거나 존재하지 않는 경우 모두에 효과적이지 못하다. 본 발명에 효과적인 디아민은 상기한 것 및 특히 바람직한 것으로는 예를들면 비용 및 이용성등으로 인하여 m-페닐렌디아민, P-페닐렌디아민 및 2,4-디아미노톨루엔을 포함한다. 상기 디아민중 하나 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나 일반적으로는 단독으로 사용된다.

산존재하에서 본 발명의 디아민은 착물이며 에스테르에서 카르보닐 불순물과 응축물을 형성한다; 이들 생성물을 용액으로 부터 침전시키거나 혹은 상기한 수성 염기처리 및 세척 및/또는 증류하여 에스테르에서 분리할 수 있다.

페닐렌 디아민의 치환부위에 사용될 수 있는 C1-C4 알킬기로는 예를들면 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필 및 n-부틸, sec-부틸 및 iso-부틸기를 포함한다. 본 발명의 디아민과 함께 사용하기에 효과적인 것으로 알려진 산으로는 상기한 산과 예를들면 아크릴산, 메타크릴산, 폴리-아크릴단, 프로피온산; 메탄술폰산 및 톨루엔-술폰산을 포함한다.

상기 황산은 Amberlyst 15 ™ 및 Amberlysl 16 ™ 이온교환수지와 같은 강산이온 교환수지의 산기로 유리되어 혹은 결합된 상태로 사용될 수 있다. 상기 산으로는 아크릴산 및 메타크릴산이 이용성 및 대개의 불포화 에스테르와의 혼화성으로 인하여 바람직한 것이다. 사용된 산의 비율은 디아민에서 전체 아민의 당량을 기준으로 하여 과량으로, 아민에 대하여 최고 1500 당량비로 사용될 수 있다. 산의 비율을 크게 하면 괄목할만한 수준의 약 10중량% 까지의 아크릴산과 같은 산 스트림을 함유한 에스테르 스트림이 제공된다.

아민 당량에 대한 바람직한 산당량비는 약 5-1000, 보다 바람직하게는 약 10-800이다. 선택된 산이 에스테르 혹은 에스테르 용액에 용해되지 않는 경우. 즉 그 산이 강산 이온교환 수지에서와 같이 중합체 지지체에 결합된 황산과 같은 산인 경우 이질의 시스템이 형성됨으로써 에스테르 혹은 에스테르 용액에서 산이 용이하게 분리되도록 한다.

에스테르로 처리하기 위한 온도범위는 약 20℃ 부터 에스테르의 정상 끓는점 이하이고 150℃ 미만이어야 한다. 바람직한 처리온도 범위는 에스테르의 정상 끓는 점을 초과하지 않고 에스테르에 따라서 약 40-120℃ 이다.

보다 바람직한 처리온도는 60-90℃ 이며 이 온도에서 카르보닐 화합물과 페닐렌디아민의 반응속도는 충분하며 에스테르 분해 및 부산물 생성속도가 크지 않다.

아민과 카르복시-함유 불순물이 완전히 반응하도록 충분한 시간(최고 100시간)반응시킨 후 처리된 에스테르를 예를들면 탄산 나트륨, 탄산 마그네슘, 수산화 나트륨, 수단화 바륨-및 유사한 염기로 부터 선택된 염기 수용액과 임의로 접촉시킬 수 있는다. 염기수용액은 첨가된 산의 각 당량에 대해서 염기 당량이 최소 1.1 당량 이상으로 과다하게 존재하는 조성으로 되어 있다.

교반하면서 충분한 시간동안 산 촉매가 중화되도록 한다. 염기로 중화된 경우에는, 상기 처리된 에스테르를 그후 물로 세척한다. 처리된 에스테르를 직접 혹은 상기 처리된 에스테르를 염기 중화 및 세척한 후 통상의 방법으로 증류하여 카르보닐-함유 불순물이 실질적으로 없는 고순도의 에스테르를 얻을 수 있다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다.

실시예

본 발명의 α, β-불포화 카르복시산 에스테르의 예로 n-부틸 아크릴레이트('BA')를 선택하였다. 프로필렌을 산화시켜 제조한 아크릴산(AA)과 부틸알코올을 산-촉매에스테르화 반응시켜 BA 를 얻었다. 부틸 아크릴레이트 99부에 아크릴산 1부를 첨가하에 새로운 시험을 BA/AA 모액을 제조하였다.

전형적인 BA/AA 모액을 분석한 결과 푸르푸랄 51ppm 과 벤즈알데히드(PhCHO) 38ppm이 존재함을 나타냈다. 특정한 BA/AA 모액 분석은 적절하였다.

조건을 보정한 후 기체-액체 크로마토그래피(glc)로 카르보닐 불순물에 대하여 분석하였다. 수 ppm 의 낮은 수준의 불순물이 100ppm ± 1ppm 미만의 수준으로 정밀하게 측정되어 검출되었다.

비교예 C-1 및 C-2

BA/AA 모액 시료에 결합된 알데히드 몰량에 대하여 10배의 몰비에 해당하는 양으로 아민을 첨가하였다. 그후 아민-처리된 용액을 교반하면서 60℃ 로 가열하였다. 이 온도에서 4시간 경과후, 각 용액을 23℃ 로 냉각한 다음 glc 로 푸르푸랄 및 벤즈알데히드의 함량에 대하여 분석하였다. 아민을 사용하지 않은 경우, n-부틸아민(C-1) 및 아닐린(C-2)

을 사용한 비교예에 대한 분석결과를 하기표 1에 나타냈다; 시험결과 카르보닐 불순물이 감소되지 않거나 조금(<10 %) 감소된 것으로 나타났으며, 따라서 이와같은 아민이 불포화산에서 카르보닐 불순물을 감소시키는데 효과적인 것으로 알려진데 반하여 카르보닐 불순물을 감소시키는데는 효과적이지 않 음을 알았다.

표 1

60℃ 에서 BA/AA 모액을 아민으로 처리하지 않는 경우 혹은 10배 몰비의 아민으로 저리한 경우

실시예 No.	아민	카르보닐 불순물의 잔류수준(ppm±1)		카르보닐 불순물의 감소율(%)	
		푸르푸랄	PhCHO	푸르푸랄	PhCHO
	무(無)	51	38	-	-
C-1	부틸아민	52	37	0	3
C-2	아닐린	47	36	8	5

비교예 C-3 ~ C6

산을 사용하지 않은 것을 제외하고는 비교예 1 및 2와 같은 방법으로 비교예 3-6을 처리하였다. 본 비교예에서의 시험용 BA 용액은 부틸 아크릴레이트 100중량%로 구성되며 산은 첨가되지 않았다.

이들 비교예의 시험결과를 하기표 2에 나타냈으며, C-3(부틸아민)의 경우를 제외하고는 산이 존재하지 않는 경우 실질적으로 카르보닐 불순물이 감소되지 않았다. (<10%)(부틸아민은 산이 존재하지 않는 경우 매우 효과적이지만 산이 존재하는 경우에는 비효과적이다(C-1); 이는 또한 Michael 부가 및 아미노기전달반응에 의해 부산물을 생성하는 것으로 알려져 있다.)

표 2

산이 존재하지 않고 60℃ 에서 부틸아크릴레이트를 아민으로 처리하지 않은 경우 혹은 10배 몰비의 다양한 아민으로 처리한 경우

실시예 No.	아민	카르보닐 불순물의 잔류수준(ppm±1)		카르보닐 불순물의 감소율(%)	
		푸르푸랄	PhCHO	푸르푸랄	PhCHO
	무(無)	51	38	-	-
C-3	n-부틸아민	17	34	67	11
C-4	아닐린	48	35	6	8
C-5	p-페닐렌디아민	49	35	4	5
C-6	2,4-디아미노-톨루엔	48	35	6	5

실시예 1 및 2

BA/AA 모액을 아크릴산 존재하에서 각각 아민, para-페닐렌디아민 및 2,4-디아미노톨루엔으로 처리한 것을 제외하고는 비교예 1 및 2에 기재한 바와같이 실시예 1 및2를 처리하였다. BA/AA 모액에서 카르보닐 불순물을 감소시키는데 아민이 효과적임을 하기표 3에 나타냈다.

실질적으로 상기 시험조건에서 각각 푸르푸랄이 39% 및 61% 그리고 벤즈알데히드가 11% 및 29% 감소됨을 알았다.

표 3

60℃ 에서 BA/AA 모액을 아민으로 처리하지 않은 경우 혹은 10배 몰비의 페 닐렌디 아민으로 처리한 경우

실시예 No.	아민	카르보닐 불순물의 잔류수준(ppm±1)		카르보닐 불순물의 감소율(%)	
		푸르푸랄	PhCHO	푸르푸랄	PhCHO
	무(無)	51	38	-	-
C-1	P-페닐렌디아민	31	34	39	11
C-2	2,4-디아민-톨루엔	20	27	61	29

BA/AA 모액을 2,4-디아미노 톨루엔 10당량 존재하에서 90℃ 로 가열한 것을 제외하고는 실시예 1 및 2와 같은 방법으로 실시예 3을 저리하였다.

고온으로 인하여 중량 개시제(하이드로퀴논의 메틸 에테르; MeHQ, 100ppm) 첨가시 주의를 요하며 시험기간 동안

공기를 단량체 용액에 스퍼지하였다.
모액을 분석한 결과 푸르푸랄 및 PhCHO 가 각각 47 및 43ppm 함유되며 있음을 나타냈다. 처리후 혼합물을 분석한 결과 푸르푸랄 및 PhCHO 가 각각 6ppm 및 <1ppm 함유되어 있으며 알데히드가 각각 87% 및 >98% 감소됨을 나타냈다.
비교예 C-7~C-9 및 실시예 4-7
시료 BA 에 산을 첨가(C-7 는 제외 C-7 에는 산을 첨가하지 않았다)한 후 혼합된 알데히드와 프로토아네모닌(PTA) 몰양에 대하여 10배 당량(실시예 7에서는 60배)의 meta-페닐렌디아민(MPD)을 첨가하였다.
비교예(C-8)에는 MPD 가 함유되어 있지 않으며; 실시예 4에는 AA가 10중량% 함유되어 있다. 각 용액을 실온에서 약 24시간 동안 교반하였다.
그후 glc 로 각 용액의 푸르푸랄 및 PhCHO 함량에 대하여 분석하였다.
상기 비교예과 실시예의 분석결과를 하기표 4에 나타낸다.
시험에 사용된 BA 를 처리전에 분석한 결과 푸르푸랄, PhCHO 및 PTA가 각각 33, 8및 6ppm 함유되어 있음을 나타냈다. MPS 가 10몰비로 존재하고 산을 사용하지 않은 비교예(C-7)를 카르보닐 불순물이 조금밖에 감소(<15%)되지 않음을 나타냈다(산이 존재하지 않는 경우 아민이 효과적이지 못함을 재입증하는 것이다) 전형적인 양의 산이 존재하고 아민을 사용하지 않은 비교예(C-8 및 C-9) 역시 카르보닐 불순물이 조금 감소됨을 나타냈다(<6%, 특정한 아민이 존재하지 않는 경우 산안으로는효과적이지 못함을 나타낸다). MPD 와 대표적인 산이 모두 존재하는 실시예 4-7에서는 카르보닐의 함량이 실질적으로 감소됨을 나타냈다.
표 4
23℃ 에서 카르보닐 불순물-함유 BA 를 산과 MPD 로 처리한 경우

실시예 No.	아민[1]	산[2]	카르보닐 불순물의 잔류수준(ppm±1)[3]		카르보닐 불순물의 감소율(%)	
			푸르푸랄	PhCHO	푸르푸랄	PhCHO
	무(無)	무(無)	33	8	-	-
C-7	MPD	무(無)	30	7	9	13
C-8	무(無)	H_2SO_4	32	8	3	0
C-9	무(無)	IER	31	8	6	0
4	MPD	AA	12	5	64	38
5	MPD	H_2SO_4	6	5	82	38
6	MPD	IER	23	7	30	13
7	MPD[4]	IER	9	6	73	25

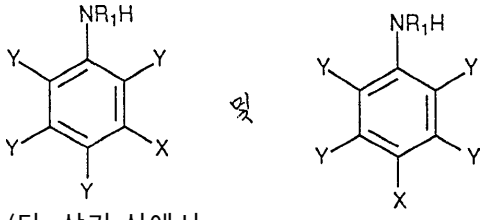
1. 달리 언급되지 않은 한 아민이 10몰비로 첨가됨
2. 산 농도 : H2SO4, 700ppm; IER(술폰산 수지, 4.8meq H+/gram), 0.34중량%;AA, BA/AA-용액의 10중량%
3. 하루동안 교반한 후의 최종 수준
4. MPD 가 60몰비로 첨가됨

실시예 8 카르보닐-함유 부틸 아크릴레이트의 처리 및 증류
n-부틸 아크릴레이트를 분석한 결과 푸르푸랄 32ppm 및 PhCHO 8ppm 이 존재함을 나타냈다. BA 시료에 BA 에 혼합된 알데히드 몰수준에 대하여 10배의 몰비가 되도록 MPD 를 첨가하였다. 그후 아크릴산 1부 그리고 아민-혼방된 부틸 아크릴레이트 99부를 첨가한 다음 주위온도에서 교반하여 반응용액(2.5kg)을 제조하였다. 24시간후에 반응용액 시료를 분석한 결과 푸르푸랄 12ppm 및 PhCHO 5ppm 이 존재함을 나타냈다.
추가로 3일간 방치한 후 교반된 용액을 분석한 결과 푸르푸랄 <1ppm 및 PhCHO 2ppm이 존재함을 나타냈다. 출발물질인 혼합된 알데히드 몰수준에 대하여 총량이 20배 몰비가 되도록 MPD 의 수준을 증대시켰다. 24시간 교반후 분석한 결과 푸르푸랄은 검출되지 않았으며 PhCHO 는 2ppm 존재하였다. 그후 용액을 탄산나트륨(첨가된 아크릴산에 대하여 1.2 몰비)로 중화시키고 탄이온수로 3회 세척하였다.
나아가 유기층을 5 트레이(tray) Oldershaw 컬럼에서 20mmHg 압력으로 그리고 20cc/min 로 공기 스퍼지하고 (저해제를 활성화하기 위해서) 2 부분으로 배치 증류하였다.
볼필요한 중합체가 적게 형성되도록 증류하기 전에 페노티아진 저해제 1000ppm 을 첨가하였다. 각 부분에 대하여 먼저 유출되는 물질은 버리고 잔류 유출물을 수집하여 분석하였다. 두 배치 모두에서, 유출을 시료를 분석한 결과 아크릴산, 푸르푸랄 혹은 PhCHO 가 검출되지 않았다(<1ppm).

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 카르보닐 불순물을 함유하는 α, β-볼포화카르복시산 에스테르를
1) 카르보닐 불순물의 몰(mole)기준으로 하기 식을 갖는 페닐렌디아민 1-100 몰비; 및



(단, 상기 식에서
X 는 NR_1R_2 이고
R_1,R_2 및 Y는 수소, C1-C4 알킬, 페닐 혹은 나프틸로 부터 독립적으로 선택된다.)
2) 페닐렌디아민의 당량을 기준으로 C1-C4 카르복시산, 술폰산, 인산, 황산 혹은 이들의 혼합물로 부터 선택된 산을 1-1500 당량비로;
혼합하며 처리된 에스테르 혼합물을 형성하는 단계; 및
b) 처리된 에스테르 혼합물을 최고 100시간 동안 20-150℃ 로 유지하는 단계; 를 포함하는 카르보닐 불순물을 함유하는 α, β-불포화 카르복시산 에스테르의 정제방법.

청구항 2.
제1항에 있어서,
나아가 상기 처리된 에스테르 혼합물을 수성염기로 중화시키고 수성 세척하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.
제1항에 있어서,
상기 처리된 에스테르 혼합물을 b) 단계를 행한 후 증류함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.
제2항에 있어서,
나아가 상기 처리된 에스테르 혼합물을 수성염기로 중화시키고 수성세척한 후 증류함을 특정으로 하는 방법.

청구항 5.
제1항에 있어서,
상기 α, β-불포화 카르복시산 에스테르는 C3-C10 카르복시산과 C1-C10 알코올로 된 하나 또는 그 이상의 에스테르로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.
제5항에 있어서,
상기 α, β-불포화 카르복시산 에스테르는 아크릴산 에스테르 혹은 메타크릴산 에스테르로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.
제6항에 있어서,
상기 α, β-불포화 카르복시산 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 혹은 부틸 메타크릴레이트로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.
제l항에 있어서,
상기 페닐렌 디아민은 m-페닐렌디아민, P-펜닐렌디아민, 혹은 2,4-디아미노톨루엔으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.
제1항에 있어서,
상기 C1-C4 카르복시산은 아크릴산 혹은 메타크릴단으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.
제1항에 있어서,
상기 술폰산은 메탄술폰산 혹은 톨루엔술폰산으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.
제1항에 있어서,
상기 술폰산를 강산 이온 교환수지산임 특징으로 하는 방법.