



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월23일

(11) 등록번호 10-1650593

(24) 등록일자 2016년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 231/02 (2006.01) C07C 233/09 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7003807

(22) 출원일자(국제) 2009년08월17일

심사청구일자 2014년08월01일

(85) 번역문제출일자 2011년02월18일

(65) 공개번호 10-2011-0044236

(43) 공개일자 2011년04월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/053973

(87) 국제공개번호 WO 2010/021956

국제공개일자 2010년02월25일

(30) 우선권주장

12/194,267 2008년08월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US02311548 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

날코 컴퍼니

미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601

(72) 발명자

모리스, 존, 디.

미국 60540 일리노이주 네이퍼빌 에시튼 레인 1236

(74) 대리인

양두열

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이선희

(54) 발명의 명칭 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조를 위한 공정

(57) 요약

N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조 방법을 개시한다. 일반적인 실시 형태에서 본 개시 내용은 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조 방법을 제공하는데, 이 제조 방법은 N-알킬아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계와 상기 수용액에 염기 및 (알킬)아크릴산 무수물을 가하여 침전된 N-알킬(알킬)아크릴아미드를 형성하는 단계를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

이소프로필아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및

상기 수용액에 염기와 메트아크릴산 무수물을 가하여 침전된 N-이소프로필 메트아크릴아미드를 형성하는 단계; 를 포함하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법으로서,

상기 제조 방법에서 상기 메트아크릴산 무수물과 상기 염기는 20°C 내지 30°C의 온도에서 상기 수용액에 가하고,

상기 수용액에 가하는 상기 메트아크릴산 무수물과 상기 염기는 같은 몰 분량인 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 수용액을 여과하여 상기 침전된 N-이소프로필 메트아크릴아미드를 상기 수용액으로부터 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 염기는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 및 이들의 조합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 침전된 N-이소프로필 메트아크릴아미드를 여과한 것을 세척하여 상기 N-이소프로필 메트아크릴아미드로부터 모든 불순물을 제거하는 단계를 더 포함하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 염기는 수산화나트륨 수용액인 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 이소프로필아민 수용액에 상기 메트아크릴산 무수물과 상기 수산화나트륨 수용액을 동시에 가하는 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 7

제 2항에 있어서, 상기 침전된 N-이소프로필 메트아크릴아미드를 여과한 것을 진공하에서 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 여과하고 건조한 침전된 N-이소프로필 메트아크릴아미드는 핵자기공명(NMR)으로 분석하였을 때 중량 기준으로 N-이소프로필 메트아크릴아미드 93%, 물 4%와 불순물 3%로 이루어지는 생성물인 것을 특징으로 하는 N-이소프로필 메트아크릴아미드의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시 내용은 일반적으로 N-알킬(알킬)아크릴아미드에 관련된 것이다. 더 구체적으로, 본 개시 내용은 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조 방법과 이 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

무수물(anhydride)은 아민, 수산화물, 알콕사이드 등의 친핵체 존재 하에서 상대적으로 반응성이 있다. 아민과 같은 친핵체 존재 하의 아크릴산 무수물(acrylic anhydride)과 (메트)아크릴산 무수물((meth)acrylic anhydride) 사이의 반응은 해당 아크릴산 또는 (메트)아크릴산을 산출하고 이어지는 친핵성 침가 반응 생성물을 나머지 모노머로 산출한다. 이렇게 하여 얻는 N-알킬(알킬)아크릴아미드는 기체 하이드레이트의 고분자성 억제제의 구조 단위로 유용할 수 있다. 그렇지만 이러한 반응은 최종 생성물의 정제와 부반응의 조절과 관련하여 문제를 가질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

본 개시 내용은 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조 방법에 관련된 것이다.

과제의 해결 수단

[0004]

한 일반적인 실시 형태에서, 본 개시 내용은 N-알킬(알킬)아크릴아미드의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 N-알킬아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계와 상기 수용액에 염기와 (알킬)아크릴산 무수물을 가하여 침전된 N-알킬(알킬)아크릴아미드를 형성하는 단계를 포함한다.

[0005]

한 실시 형태에서 이 방법은 상기 수용액을 여과하여 상기 수용액으로부터 침전된 N-알킬(알킬)아크릴아미드를 분리하는 단계를 더 포함한다. 이 침전된 N-알킬(알킬)아크릴아미드를 여과한 것을 추가로 세척하여 상기 N-알킬(알킬)아크릴아미드로부터 모든 불순물을 제거할 수 있다.

[0006]

한 실시 형태에서 상기 제거되는 불순물은 실질적으로 (알킬)아크릴산염 공생성물(coproduct)이다.

[0007]

한 실시 형태에서는 약 30°C 미만의 온도에서 상기 (알킬)아크릴산 무수물과 상기 염기를 상기 수용액에 가한다.

[0008]

한 실시 형태에서 상기 N-알킬아민은 화학식 $H_2N(R)$ 의 화합물을 포함하는데, 이 때 R은 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 선형 탄화수소 또는 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 가지친 탄화수소와 같은 알킬기이다.

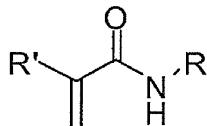
[0009] 한 실시 형태에서는 상기 R을 포함하는 알킬기가 산소, 황 또는 그 조합물인 헤테로원자를 함유한다.

[0010] 한 실시 형태에서 상기 N-알킬아민은 메틸아민, 에틸아민, 1-프로필아민, 2-프로필아민(이소프로필아민), 1-부틸아민, 2-부틸아민, 1-메틸-1-프로필아민, 2-메틸-1-프로필아민 또는 이들의 조합물이다.

[0011] 한 실시 형태에서는 이 (알킬)아크릴산 무수물이 디(알킬)아크릴산 무수물이다.

[0012] 한 실시 형태에서는 상기 염기가 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 또는 이들의 조합물이다.

[0013] 한 실시 형태에서는 상기 침전된 N-알킬 (알킬)아크릴아미드가 다음 구조를 가진다:



[0014]

[0015] 이때 R은 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 선형 탄화수소와 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 가지친 탄화수소로 이루어지는 군에서 선택하고, R'은 수소와 메틸로 이루어지는 군에서 선택한다.

[0016] 한 실시 형태에서는 R'이 메틸이고 R이 이소프로필이다.

[0017] 다른 실시 형태에서 본 개시 내용은 N-알킬 (메트)아크릴아미드의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 N-알킬아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계와 상기 수용액에 염기와 (메트)아크릴산 무수물을 가하여 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 형성하는 단계를 포함한다.

[0018] 한 실시 형태에서 이 방법은 상기 수용액을 여과하여 상기 수용액으로부터 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 분리하는 단계를 더 포함한다.

[0019] 한 실시 형태에서는 이 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 여과한 것을 세척하여 상기 N-알킬 (메트)아크릴아미드로부터 모든 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 개시 내용의 한 가지 이점은 N-알킬 (알킬)아크릴아미드의 개선된 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

[0021] 본 개시 내용의 또 다른 이점은 N-알킬 (메트)아크릴아미드의 개선된 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 더 많은 특징과 이점을 본 명세서에서 개시하는바, 이는 다음의 상세한 설명으로부터 분명히 알 수 있을 것이다.

[0023] 본 개시 내용은 N-알킬 (알킬)아크릴아미드의 제조 방법과 이 N-알킬 (알킬)아크릴아미드의 사용 방법에 관한 것이다. 한 일반적인 실시 형태에서는 N-알킬아민과 (알킬)아크릴산 무수물(예를 들어 아크릴산 무수물, (메트)아크릴산 무수물)의 반응으로부터 N-알킬 (알킬)아크릴아미드를 제조하기 위하여 수성(水性 aqueous) 공정을 제공한다. 이렇게 하여 생산된 N-알킬 (알킬)아크릴아미드는 그 품질이 후속 자유 라디칼 중합 반응과 기타 유사한 화학 반응에 쓰이기에 적당하다.

[0024] 본 개시 내용의 실시 형태들에서 N-알킬 (알킬)아크릴아미드를 제조하는 방법이 선행 문헌에서 기술하는 방법에 견주었을 때 가지는 이점은 정제의 용이성과 부반응의 조절과 관련이 있다. 또한 용매(예를 들어 물)의 비휘발성도 반응 도중에 다른 이점을 제공한다. 이러한 반응은 비교적 낮은 온도에서 수행할 수 있고 따라서 고온에서 아민과 아크릴 화합물(acrylics) 사이에서 일어날 수 있는 마이클형 반응(Michael-type reaction) 등의 잠재적인 부반응보다 희망하는 부가 반응 생성물이 유리해진다.

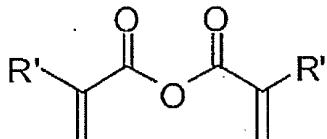
[0025] 본 명세서에서 "알킬"은 곧은 사슬 또는 가지친 사슬의 포화 탄화수소에서 하나의 수소 원자를 제거함으로써 유도된 단일가 작용기를 뜻한다. 대표적인 알킬기에는 메틸, 에틸, 노르말과 이소프로필, 노르말-, 2급-, 이소- 및 3급부틸 등이 포함된다.

[0026] 한 일반적인 실시 형태에서 본 개시 내용은 N-알킬 (알킬)아크릴아미드의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 N-알킬아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계와 상기 수용액에 염기와 (알킬)아크릴산 무수물을 가하는 단계를 포함한다. 상기 염기와 상기 (알킬)아크릴산 무수물은 상기 수용액을 교반하는 동안 가할 수 있다. 상기 염기

와 상기 (알킬)아크릴산 무수물을 수용액을 순차적으로 또는 동시에 가할 수 있다. 혹은 염기와 (알킬)아크릴산 무수물을 제조한 다음 상기 N-알킬아민을 가할 수 있다. 상기 아민과 상기 무수물 사이의 반응에서 형성된 생성물인 상기 N-알킬 (알킬)아크릴아미드 모노머는 상기 반응 혼합물로부터 비교적 순수한 생성물로 침전된다.

[0027] 한 실시 형태에서는 상기 (알킬)아크릴산 무수물과 염기 양쪽 모두를 대략 같은 물 분량으로 상기 수용액에 가한다. 상기 염기는 어떠한 적절한 염기라도 무방한데, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등이 있다. 상기 (알킬)아크릴산 무수물과 상기 염기는 약 30°C 미만의 온도에서 상기 수용액에 첨가 및/또는 혼합될 수 있다. 다른 실시 형태에서는 상기 (알킬)아크릴산 무수물과 상기 염기를 약 20°C에서 약 30°C에 이르는 온도에서 상기 수용액에 첨가 및/또는 혼합한다.

[0028] 한 실시 형태에서 이 방법은 상기 수용액을 여과하여 상기 수용액으로부터 침전된 N-알킬 (알킬)아크릴아미드를 분리하는 단계를 더 포함한다. 이 방법은 상기 침전된 N-알킬 (알킬)아크릴아미드를 여과한 것을 세척하여 상기 N-알킬 (알킬)아크릴아미드로부터 모든 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 고체/침전된 생성물을 여과하고 물로 세척하여 해당 생성물에 포함된 모든 (알킬)아크릴산염 공생성물(coproduct)을 제거할 수 있다.



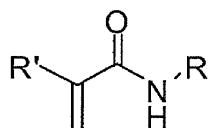
[0029] 상기 (알킬)아크릴산 무수물은 화학식

의 디(알킬)아크릴산 무수물일 수 있는데,

이 때 R'은 H 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 지닌 선형 탄화수소 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 지닌 가지친 탄화수소이다. 한 바람직한 실시 형태에서는 이 (알킬)아크릴산 무수물이 (메트)아크릴산 무수물이고(R'이 H나 메틸) 침전된 최종 생성물이 N-알킬 (메트)아크릴아미드이다. 상기 N-알킬 (알킬)아크릴아미드 모노머를 위한 이 메트아크릴산 무수물 원료는 시중에서 입수할 있거나 공지된 여러 가지 공정으로 제조할 수 있다.

[0030] 한 실시 형태에서 상기 N-알킬아민은 화학식 $H_2N(R)$ 의 화합물을 포함하는데, 이 때 R은 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 선형 탄화수소 또는 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 가지친 탄화수소와 같은 알킬기이다. 고리형 알킬기도 상기 가지친 탄화수소의 부분 집합임을 밝혀 둔다. 상기 R을 포함하는 알킬기는 탄소 원자의 수가 1 내지 8의 범위에 있는 한에서 산소 및/또는 황인 혼합원자를 함유할 수 있다. 한 실시 형태에서 상기 N-알킬 아민은 메틸아민, 에틸아민, 1-프로필아민, 2-프로필아민, 1-부틸아민, 2-부틸아민, 1-메틸-1-프로필아민, 2-메틸-1-프로필아민 또는 이들의 조합물이다.

[0031] 한 실시 형태에서는 상기 N-알킬 (알킬)아크릴아미드가 다음 구조를 가진다:



[0032]

이 때 R은 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 선형 탄화수소와 1 내지 8개의 탄소 단위를 가지는 가지친 탄화수소로 이루어지는 군에서 선택하고, R'은 수소와 메틸로 이루어지는 군에서 선택한다. 한 실시 형태에서는 R'이 메틸이고 R이 이소프로필이다.

[0034] 다른 실시 형태에서 본 개시 내용은 N-알킬 (메트)아크릴아미드의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 N-알킬아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계와 상기 수용액에 염기와 (메트)아크릴산 무수물을 가하여 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 형성하는 단계를 포함한다. 이 방법은 상기 수용액을 여과하여 상기 수용액으로부터 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 분리하는 단계와 이 침전된 N-알킬 (메트)아크릴아미드를 여과한 것을 세척하여 상기 N-알킬 (메트)아크릴아미드로부터 모든 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0035] [실시예]

[0036] 기술적 내용의 한정이 아니라 예시를 통하여 이하의 실시예에서 본 개시 내용의 여러 가지 실시 형태를 예시하며, 나아가 본 개시 내용의 실시 형태들에 따른 N-알킬 (알킬)아크릴아미드에 대하여 수행한 시험을 나타내겠다.

실시예 1

[0037] 이하의 실험은 N-아이소프로필 메트아크릴아미드(IPMA)를 제조하기 위하여 수성 반응 조건을 이용하였다.

[0038] 기계 교반기와 콘덴서 및 써모커플(thermocouple)을 장착한 250 mL 3구 레진 플라스크(three-necked resin flask)에 물 32 g을 가하였다. 이 가한 물을 얼음 중탕으로 5~9°C로 냉각하였다. 상기 냉각한 물 속으로 이소프로필아민 6 g을 섞어 주면서 서서히 가하였다.

[0039] 다음의 두 성분을 상기 냉각된, 교반 중인 이소프로필아민 용액에 두 개의 별도 주사 펌프(syringe pump)를 통하여 동시에 따로 가하였다: 1) 메트아크릴산 무수물(94% 순도 16.53 g), 2) 수산화나트륨의 50 중량% 수용액(8.12 g). 반응 온도를 30°C 미만으로 유지하면서 상기 메트아크릴산 무수물과 수산화나트륨 용액을 각각 1시간 동안에 걸쳐 가하였다. 이 시간 동안 상기 반응 혼합물에는 침전이 생겼다. 모든 시약의 부가를 마친 뒤 이 반응 혼합물을 한 시간 더 교반하여 준 다음 상기 반응기의 내용물을 여과하였다. 이렇게 하여 얻은 고형물을 진공하에서 건조함으로써 생성물(IPMA) 10.7 g을 얻었다. 핵자기 공명(NMR) 분석 결과 이 생성물이 IPMA 93%, 물 4%와 불순물 3%를 함유하는 것으로 나타났다.

[0040] 본 명세서에서 기술하는 현재 바람직한 실시 형태에 대한 여러 가지 변경과 변형이 이 분야의 당업자에게 자명하리라는 점을 알아야 한다. 그러한 변경과 변형은 본 개시 내용의 사상과 범위에서 벗어나지 않고 그 의도한 효과를 감소시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 따라서 그러한 변경과 변형 역시 이하 첨부하는 청구 범위에서 망라하고 있음을 밝혀 둔다.