



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0101209
(43) 공개일자 2011년09월15일

(51) Int. Cl.

C07C 67/60 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7016555

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월11일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/051693

(87) 국제공개번호 WO 2010/070325

국제공개일자 2010년06월24일

(30) 우선권주장

0823075.7 2008년12월18일 영국(GB)

0910498.5 2009년06월18일 영국(GB)

(71) 출원인

루사이트 인터내셔널 유케이 리미티드

영국 에스오14 3비피 햄프셔 사우샘프턴 퀸즈 테라스 15-17 퀸즈 게이트

(72) 발명자

존슨 데이비드 윌리엄

영국 레드카 티에스10 4알에프 윌튼 윌튼 센터

모리스 트레버 휴

영국 레드카 티에스10 4알에프 윌튼 윌튼 센터

(74) 대리인

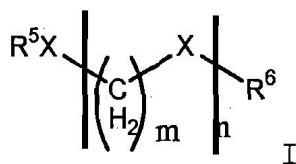
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법

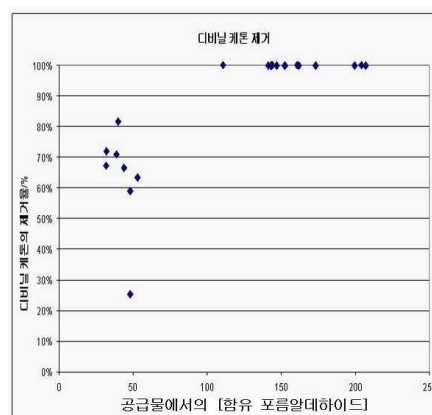
(57) 요약

메틸 메타크릴레이트(MMA)를 정제하는 방법이 기술된다. 상기 방법은 불순물을 가진 액체 MMA를 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉시키는 단계를 포함한다:



여기서 R^5 및 R^6 는 C_1 - C_{12} 탄화수소 또는 H에서 독립적으로 선택되고; X는 O 또는 S이고; n은 1 내지 100의 정수이고; 및 m은 1 또는 2이다. 화학식 I의 화합물은 적합한 포름알데하이드 공급원일 수 있다.

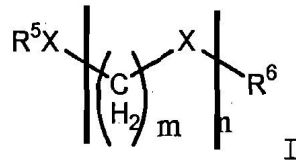
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

불순물을 가진 액체 MMA를 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉시키는 단계를 포함하는 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 정제 방법:



여기서 R^5 및 R^6 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 탄화수소 또는 H에서 독립적으로 선택되고;

X는 O 또는 S이고;

n은 1 내지 100의 정수이고; 및

m은 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물은 적합한 포름알데하이드 공급원인 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 정제 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 포름알데하이드 또는 적합한 포름알데하이드 공급원으로부터 유리될 수 있는 포름알데하이드가 액체 MMA의 중량에 대해 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 존재하는, 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 적합한 포름알데하이드 공급원은 1,1-디메톡시메탄, 화학식 $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{)}_i\text{-CH}_3$ ($i = 2$ 이상)의 고급 포르말, 포르말린 또는 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 포함하는 혼합물 중에서 선택되는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 공급원은 상기 설폰산 수지와 접촉하기 전에 상기 불순한(impure) 액체 MMA와 혼합되는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 연속식 또는 반연속식 공정에서, 불순한 액체 MMA 스트림은 상기 설폰산 수지와 접촉하기 전에 상기 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 공급원을 함유하는 스트림과 혼합되어 통합 액체 스트림을 형성하는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 포름알데하이드는 상기 통합 액체 스트림에서 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 존재하는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포름알데하이드 공급원이 상기 MMA 내에 불순물로서 대안적으로 또는 추가로 존재하는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 MMA 내의 불순물이 포르말-2 ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$)인 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 25 내지 100℃의 온도에서 수행되는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 카르복실산 에스테르가 또한 존재하는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 연속식 또는 반연속식 공정에서, 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르가 상기 설폰산 수지와 접촉 이전에 이미 상기 불순한 액체 MMA 스트림 내에 존재하는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불순물들의 비등점은 MMA의 비등점의 15℃ 이내인 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불순물들은 이소부티르알데하이드로서 또는 상기 설폰산 이온 교환수지에 노출되는 경우 이소부티르알데하이드를 재생하는 화합물로서의 이소부티르알데하이드; 임의 치환된 C_6 내지 C_{20} 트리엔; 임의 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤; 디비닐 케톤; 에틸 비닐 케톤; 디에틸 케톤; 에틸 이소프로페닐 케톤; 3-메틸렌 1-헥센-4-온; 메타크롤레인; 이소부탄올; 톨루엔; 및 3-펜테날과 같은 펜텐알에서 선택되는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

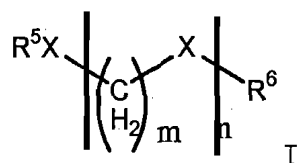
청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 적합한 안정제의 존재 하에 수행되는 메틸 메타크릴레이트의 정제 방법.

청구항 16

불순물을 가진 액체 MMA를 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉하는 단계를 포함하며,

상기 설폰산 수지가 적어도 부분적으로 비활성화되어 있는 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 정제 방법:



여기서 R^5 및 R^6 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 탄화수소 또는 H에서 독립적으로 선택되고;

X는 O 또는 S이고;

n은 1 내지 100의 정수이고; 및

m은 1 또는 2이다.

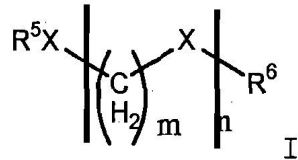
청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 정제된 메틸 메타크릴레이트.

청구항 18

메틸 메타크릴레이트 잔류물(residues)을 포함하는 폴리머로서,

상기 메틸 메타크릴레이트 잔류물은 액상에서 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉하였던 메틸 메타크릴레이트 잔류물을 포함하는 폴리머:



여기서 R^5 및 R^6 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 탄화수소 또는 H에서 독립적으로 선택되고;

X는 O 또는 S이고;

n은 1 내지 100의 정수이고; 및

m은 1 또는 2이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 정제 방법에 관한 것으로, 특히 메틸 메타크릴레이트(MMA)를 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] MMA는 잘 알려진 화학물질로 많은 용도를 갖지만, 주로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 제조에서 모노머로 사용된다. 종종 PMMA는 특정 용도에 요구되는 대로 다양한 형상으로 성형될 수 있는 박판(thin sheet)으로 형성된다.

[0003] PMMA를 제조할 때 사용되는 MMA가 최고 순도를 갖는 것이 중요한데, 그 이유는 낮은 수준의 불순물이라도 탁하거나 무광택(dull)의 외관을 갖거나 또는 변색된 PMMA 제품으로 이어질 수 있기 때문이다. 또한, MMA 내의 낮은 수준의 불순물이라도 PMMA 제품의 구조적 성질들을 변화시킬 수 있으며 이는 바람직하지 않은 영향을 미칠 수 있다. 그러므로, 이러한 문제점들의 발생을 줄이고자 하는 노력으로, 고순도의 MMA(PMMA용 모노머)를 제공할 수 있는 것이 중요하다.

[0004] MMA는 여러 방식으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 아세톤 시아노히드린, 메탄올 및 진한 황산의 반응; 3차 부틸 알코올을 메타크롤레인 및 이어서 메타크릴산으로 산화시킨 후 메탄올과의 에스테르화 반응; 대안적으로는 EP 1,073,517에 개시된 바와 같은, 촉매 반응이 있다. 이러한 반응들 및 당해 기술분야에서 공지된 많은 다른 반응들은 대개 불순물이 함유된 MMA 스트림을 제공하는데, 이는 MMA를 중합시켜 PMMA를 형성하는 경우에 위에 논의된 문제점들을 야기할 수 있다. 따라서, 중합반응 전에 MMA 스트림을 정제하려는 것이 보통이다.

[0005] MMA의 비등점과 상당히 다른 비등점을 갖는 불순물을 증류법으로 분리하는 것이 알려져 있다. 그러나, 이러한 분리 방법은 이들 불순물이 MMA의 비등점과 유사한 비등점을 갖는 경우에는 달성하기 어렵다.

[0006] 일본 특허 제58-183641호는 조(crude) 메틸 메타크릴레이트 내의 불순물을 처리하는데 있어서 산 촉매를 사용하는 것을 개시하고 있다.

[0007] 일본 특허출원 제63-127952호는 고순도 메틸 메타크릴레이트를 처리하는데 있어서 설폰산기 함유 화합물을 사용하는 것을 교시하고 있다.

[0008] 미즈비시 석유화학(Mitsubishi Petrochemical)에 허여된 미국특허 제4,625,059호는 조 MMA로부터 불순물을 제거하는데 산 이온교환수지 고정층(fixed bed)을 사용하는 것을 개시한다.

[0009] 그러므로, 다수의 공정 경로에 의해 제조되는 조 MMA는 증류로 제거하기 힘든 광범위한 불순물들을 함유한다. 포름알데하이드를 메틸 프로피오네이트로 축합하여 제조되는 MMA는 선행기술의 MMA 제조 방법에서 개시되지 않은 색형성 화합물 같이 아직 미확인된 불순물들로서 다른 것들을 추가로 함유한다.

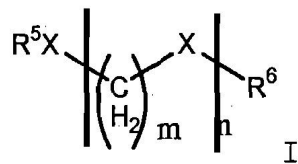
발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 MMA 정제를 통해 이들 또는 다른 불순물들을 제거하기 위한 해결책을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 정제 방법이 제공되며, 상기 방법은 불순물을 가진 액체 MMA를 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원(source)의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉하는 단계를 포함한다:



[0012] 식 중 R^5 및 R^6 는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 탄화수소 중에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는, 본원에 정의되는 바와 같은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H이고, 더 바람직하게는, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬 또는 H이고, 가장 바람직하게는, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 H이고, 특히 메틸 또는 H이고;

[0014] X는 O 또는 S이며, 바람직하게는 O이고;

[0015] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 특히 1 내지 3이고; 및

[0016] m은 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다.

[0017] 특히 바람직한 일 구현예에서 화학식 I의 화합물은 메탄올 및/또는 물의 존재하에서 포름알데하이드로부터 유도된다. 이러한 경우, 화학식 I의 화합물은 적합한 포름알데하이드 공급원(formaldehyde source)으로 정의될 수 있다.

[0018] 불명확을 피하기 위해, 적합한 포름알데하이드 공급원은 포름알데하이드 공급원을 제공할 수 있는 모든 평형 조성물을 포함한다. 이러한 포름알데하이드 공급원의 예는 이에 한정되지는 않지만 메틸알(1,1-디메톡시메탄), 폴리옥시메틸렌 $-(\text{CH}_2\text{-O})_i-$ (식 중, $i = 1$ 내지 100), 포르말린(포름알데하이드, 메탄올, 물), 및 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸프로피오네이트의 혼합물과 같은 기타 평형 조성물을 포함한다.

[0019] 일반적으로, 폴리옥시메틸렌은 포름알데하이드와 메탄올의 고급 포르말(higher formal) $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ ("포르말-i") (식 중, $i = 1$ 내지 100, 바람직하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 3), 또는 하나 이상의 비메틸 말단기를 갖는 기타 폴리옥시메틸렌이다. 따라서 포름알데하이드 공급원은 화학식 $\text{R}_1\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{R}_2$ 의 폴리옥시메틸렌일 수도 있으며, 이때 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이한 기이고, 둘 중 적어도 하나는 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬기 중에서 선택되는데, 예를 들면, $\text{R}_1 =$ 이소부틸이고 $\text{R}_2 =$ 메틸이다.

[0020] 바람직하게는, 포름알데하이드 또는 적합한 포름알데하이드 공급원으로부터 유리될 수 있는 포름알데하이드는 액체 MMA의 중량에 대해 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 존재한다.

[0021] 바람직하게는, 적합한 포름알데하이드 공급원은 1,1-디메톡시메탄, 포름알데하이드와 메탄올의 고급 포르말, 예를 들면 $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ (상술한 바와 같이 $i = 2$ 이상), 포르말린 또는, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸프로피오네이트를 포함하는 혼합물 중에서 선택된다.

[0022] 바람직하게는, 포르말린이란 용어는 포름알데하이드: 메탄올: 물을 중량 기준으로 25 내지 65%: 0.01 내지 25%:

25 내지 70%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미한다. 더 바람직하게는, 포르말린이라는 용어는 포름알데하이드: 메탄올: 물을 중량 기준으로 30 내지 60%: 0.03 내지 20%: 35 내지 60%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미한다. 가장 바람직하게는, 포르말린이라는 용어는 포름알데하이드: 메탄올: 물을 중량 기준으로 35 내지 55%: 0.05 내지 18%: 42 내지 53%의 비율로 함유하는 혼합물을 의미한다.

- [0023] 바람직하게는, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 함유하는 혼합물은 5 중량% 미만의 물을 함유한다. 더 바람직하게는, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 함유하는 혼합물은 1 중량% 미만의 물을 함유한다. 가장 바람직하게는, 포름알데하이드, 메탄올 및 메틸 프로피오네이트를 함유하는 혼합물은 0.1 내지 0.5 중량%의 물을 함유한다.
- [0024] 바람직하게는, 적합한 포름알데하이드 공급원은 0.75 절대 bar에서 69 내지 73℃ 범위의 비등점을 가진다.
- [0025] 바람직하게는, 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 공급원은 설포산 수지와 접촉하기 전에 불순한 액체 MMA와 혼합된다. 일반적으로는, 연속식 또는 반연속식 공정에서, 설포산 수지와 접촉하기 전에 불순한 액체 MMA 스트림은 포름알데하이드 또는 포름알데하이드 공급원을 함유하는 스트림과 혼합되어 통합 액체 스트림을 형성한다. 따라서 포름알데하이드는 상기 통합 액체 스트림에서 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 존재한다.
- [0026] 대안적으로 또는 추가로, 포름알데하이드 공급원은 MMA 내에서 불순물로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 설포산 수지와 접촉 이전에 근접 비등 불순물(close boiling impurity)로 존재할 수 있다. 이러한 경우, 불순한 MMA를 이온교환수지층(bed) 위로 통과시키는 것이, 포름알데하이드 공급원의 농도를 제거 또는 감소시키거나/또는 포름알데하이드 공급원의 조성을 증류에 의해 MMA로부터 쉽게 분리가능한 중질(heavy) 또는 경질(light) 성분으로 변화시키는 작용을 한다.
- [0027] 바람직하게는, MMA 내에 불순물로 존재하는 근접 비등 불순물은 포르말-2 ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$)이다.
- [0028] 바람직하게는, MMA로부터 분리되는 경질 성분은 디메톡시메탄이다. 바람직하게는, 디메톡시메탄은 증류에 의해 MMA로부터 분리된다.
- [0029] 바람직하게는, 본 발명의 정제 방법은 25 내지 100℃의 온도에서 수행된다. 더 바람직하게는, 상기 방법은 40 내지 90℃의 온도에서 수행된다. 더 바람직하게는, 상기 방법은 50 내지 80℃의 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 상기 방법은 50 내지 70℃의 온도에서 수행된다.
- [0030] 바람직하게는, 설포산 수지는 충전층(packed bed)을 이룬다. 바람직하게는, 설포산 수지는 강산성의 큰세공(macroporous) 폴리머계(based) 수지를 포함한다. 가장 바람직하게는, 설포산 수지는 구형 비드 형태의 가교된 폴리스티렌 수지를 포함하며, 이때 비드 크기는 0.4 내지 1.64mm이고, 리터 당 0.5 내지 3.0(바람직하게는 0.7 내지 2.5) 설포산기 당량을 가지며, 평균기공직경이 15nm 내지 90nm(바람직하게는 20nm 내지 70nm)인 거대 기공 구조를 가지며, 표면적은 $15\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 내지 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (바람직하게는 $20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 내지 $80\text{m}^2\text{g}^{-1}$)이고, 습윤상태의 수지 단위 당 수분 보유도로 측정된 기공 부피는 30 내지 80%(바람직하게는 40 내지 70%)이다. 바람직하게는, 상기 산성 이온교환수지는 거대망상형 수지(macroreticular resin)이다.
- [0031] 바람직하게는, 본 정제 방법에는 1종 이상의 카르복실산 에스테르도 존재한다. 바람직하게는, 상기 또는 각 카르복실산 에스테르는 임의의 선형 또는 분지형의 C_2 내지 C_6 카르복실산의 메틸, 에틸 또는 프로필 에스테르 중에서 선택된다. 더 바람직하게는, 상기 또는 각 1종 이상의 카르복실산은 임의의 분지형 또는 비분지형의 C_2 내지 C_4 카르복실산의 메틸 또는 에틸 에스테르 중에서 선택된다. 적합한 카르복실산 에스테르의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 메틸 부타노에이트, 메틸 이소부티레이트, 에틸 부타노에이트, 프로필 부타노에이트, 부틸 부타노에이트를 포함한다. 바람직한 일 구현예에 의하면, 본 정제 방법에는 메틸 프로피오네이트 또는 메틸 이소부티레이트도 존재한다.
- [0032] 일반적으로, 연속식 또는 반연속식 공정에서, 설포산 수지와 접촉 이전에 1종 이상의 카르복실산 에스테르가 불순한 액체 MMA 스트림 내에 이미 존재한다. 따라서 일반적으로 이러한 구현예들에서는 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르가 상기 통합된 액체 스트림의 일부를 형성한다.
- [0033] 일반적으로, 불순물들은 증류에 의한 분리조작이 비효율적이게 하는 비등점을 가진다. 일반적으로, 불순물들의 비등점은 MMA의 비등점의 15℃ 이내이다. 더 일반적으로, 불순물들의 비등점은 MMA의 비등점의 10℃ 이내이다. 가장 일반적으로, 불순물들의 비등점은 MMA의 비등점의 5℃ 이내이다. 보통 불순물들의 비등점은 MMA의 비등점과 거의 같으며, 즉 1 또는 2℃ 이내이다. 불순물들이 MMA와 또는 1종 이상의 불순물과 또는 MMA 및 다른 불순

물과 조합되어 비이상적 증류 거동을 나타내는 경우, 불순물들은 순수 성분들로서 MMA의 비등점의 15℃를 벗어난 비등점을 가질 수 있으며, 그러한 물리적 영향은 불순물을 증류로 MMA로부터 분리하는 것을 어렵게한다. 이러한 물리적 영향의 예는 고비등점 또는 저비등점의 공비혼합물의 형성이다.

[0034] 본 발명이 불순한 MMA 액체 내에 있는 여러 불순물을 제거하는 데 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 이들 불순물에는 이소부티르알데하이드가 이소부티르알데하이드 자체로서 또는 설폰산 이온교환수지에 노출되는 경우에 이소부티르알데하이드를 재생하는 화합물로서 포함될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이러한 화합물의 예는 이소부티르알데하이드와 C₁ 내지 C₆ 분지형 또는 비분지형 알코올, 특히 2,2-디메톡시프로판, 및 메트알릴 알코올의 모노- 또는 디-아세탈을 포함한다.

[0035] 이소부티르알데하이드가 저비등점 불순물로서 MMA로부터 분리되기는 하지만, 포름알데하이드/수지 조합을 이용하여 이소부티르알데하이드를 제거하는 것이 유리하다. 저비등점 불순물(경질 성분) 컬럼 내의 이소부티르알데하이드를 제거하면, 주로 MMA이며 중합 안정제가 효과적하도록 하기 위하여 산소를 공급받아야 하는 경질 컬럼(lights clumn) 상부에서, 이소부티르알데하이드/산소에 의해 중합반응이 개시되는 위험을 감수하게 된다.

[0036] 게다가, 이소부티르알데하이드의 재순환(recycling)은 촉매 상에서 이소부탄올로의 느린 전환을 야기한다. 이소부탄올이 MMA 순수 생성물로 탈출하여 사양적 표준을 낮출 뿐만 아니라 중합 개시제와 반응함에 따라 후판(thick sheet) 관련 문제를 제공하고, 이에 의하여 미반응 형태 및 (이소부탄올과) 반응한 형태 모두에서 변함없이 착색되는 개시제에 대한 필요성을 증가시킨다. 이는 수족관(aquarium) 등급 및 매우 낮은 함량의 개시제가 요구되는 일부 다른 곳에서는 하나의 장애점이다.

[0037] 유리하게 제거된 추가 불순물은, 임의 치환된 C₄ 내지 C₂₀ 디엔을 포함한다. 이러한 디엔용으로 본 발명이 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 제거될 수 있는 유용한 치환된 디엔은 C₁₋₆ 모노-테트라 알킬 C₄ 내지 C₂₀ 디엔(이를테면, C₄ 내지 C₈ 디엔), 예를 들면, 모노 또는 디알킬 헥사디엔이다. 디엔의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만 5-디메틸-2,4-헥사디엔; 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔; 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 2-메틸-3,5-헥사디엔; 2-메틸-1,3-헥사디엔; 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔 및 1,6-헵타디엔을 포함한다.

[0038] 더욱이, 불순물은 임의 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 트리엔을 일반적으로 포함할 수도 있다. 트리엔의 예는 이에 한정되는 것은 아니지만 헵타트리엔 및 사이클로헵타트리엔을 포함한다.

[0039] 본 발명은, 하나 이상의 치환된, 바람직하게는, 알킬, 더 바람직하게는, C₁₋₆ 알킬 치환된, 내부 엔일(eny1) 탄소들 또는 이치환된, 바람직하게는, 알킬, 더 바람직하게는, C₁₋₆ 알킬 치환된, 말단 엔일 탄소들(이들 엔일 탄소는 따라서 3차 탄소 양이온을 형성할 수 있음)을 갖는, C₄-C₂₀ 디엔 또는 C₆-C₂₀ 트리엔에 특히 효과적인 것이 밝혀졌다. 가장 바람직하게는, 본 발명은, 임의적으로, 앞서 정의된 바와 같이 치환된 C₄ 내지 C₂₀ 디엔을 제거하기 위한 것이다. 본 발명에 의해 제거되는 특히 바람직한 디엔은 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 2-메틸-3,5-헥사디엔; 2-메틸-1,3-헥사디엔; 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔 및 1,6-헵타디엔이고, 특히 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔 및 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔이다.

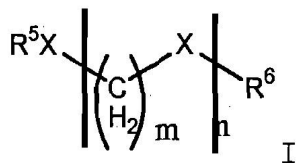
[0040] 본 발명을 실행하여 제거가능한 기타 불순물들에는 임의 치환된 불포화 알데하이드 및 케톤도 일반적으로 포함된다. 이러한 알데하이드 또는 케톤 화합물의 예는 R'C=OR"를 포함하며, 식 중 R'는 수소, 임의 치환된 알킬, 알케닐 또는 아릴, 더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알케닐 또는 아릴일 수 있고; R"는 임의 치환된 알킬, 알케닐 또는 아릴, 더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알케닐 또는 페닐일 수 있다.

[0041] 또한, 2-메틸렌-3-부텐-알도 존재할 수 있으며, 본 발명의 방법으로 제거가능하다. 유리하게, 이 불순물은 그렇지 않으면 MMA 내에서 색을 형성할 수 있다.

[0042] 적합한 추가 불순물들은 디비닐 케톤, 에틸 비닐 케톤, 디에틸 케톤, 에틸 이소프로페닐 케톤, 3-메틸렌 1-헥센-4-온, 메타크롤레인, 이소부탄올, 톨루엔, 및 펜텐알, 이를테면 3-펜텐알을 포함한다. 본 발명을 실행하여 제거가능한 바람직한 추가 불순물들은 에틸 비닐 케톤 및 디비닐 케톤이다.

[0043] 따라서, 본 발명은 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 시스 2-메틸-2,4-헥사디엔; 에틸 비닐 케톤 및 디비닐 케톤의 제거용으로 특히 유리하다.

[0044] 포름알데하이드 또는 메틸렌 혹은 에틸렌의 공급원과의 접촉에 의한 정제 이전에 MMA를 제조하는 적합한 방법은 메틸 프로피오네이트를, 적합한 촉매의 존재 하에서, 그리고 선택적으로는 알코올의 존재 하에서, 하기에 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 공급원과 접촉하는 단계를 포함한다:



[0045]

[0046] 식 중 R^5 및 R^6 는 C_1 - C_{12} 탄화수소 중에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는, 본원에 정의되는 바와 같은 C_1 - C_{12} 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H이고, 더 바람직하게는, C_1 - C_{10} 알킬 또는 H이고, 가장 바람직하게는, C_1 - C_6 알킬 또는 H이고, 특히 메틸 또는 H이고;

[0047] X는 O 또는 S이며, 바람직하게는 O이고;

[0048] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 특히 1 내지 3이고; 및

[0049] m은 1이다.

[0050] 상기 방법은 1종 이상의 적합한 안정제의 존재 하에서 수행할 수 있다. 바람직하게는, 1종 이상의 안정제는 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 토코놀-A (2-t-부틸-4,6-디메틸페놀) 또는 페노티아진(phenothiazine)으로 이루어진 군에서 선택할 수 있다.

[0051] 본원에 사용되는 경우 "알킬"이라는 용어는 달리 지시하지 않는 한 C_1 내지 C_{10} 알킬을 의미하며, 이때 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 및 헵틸 기를 포함한다. 달리 명시하지 않는 한, 알킬기는 충분한 수의 탄소 원자들이 있을 경우에 선형 또는 분지형(특히 바람직한 분지형 기는 t-부틸 및 이소프로필을 포함함)일 수 있고; 포화 형태일 수 있고; 환형, 비환형(acyclic) 또는 부분적으로 환형/비환형일 수 있고; 비치환(unsubstituted)일 수 있고, 또는 할로, 시아노, 니트로, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23, 24}$, $\text{C(O)NR}^{25, 26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} , $\text{C(S)NR}^{27, 28}$, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 헤트(Het) 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환 또는 말단종료(terminated)될 수 있으며, 여기서 R^{19} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소, 할로, 비치환 또는 치환된 아릴, 또는 비치환 또는 치환된 알킬을 나타내고, R^{21} 의 경우에는 할로, 니트로, 시아노 및 아미노를 나타내고, 및/또는 하나 이상(바람직하게는 4개 미만의) 산소, 황, 규소 원자들이 중간에 개재되어 있거나 또는 실라노 또는 디알킬규소 기, 또는 이들의 혼합물이 중간에 개재되어 있을 수 있다.

[0052] 본원에 사용되는 "Ar" 또는 "아릴"이란 용어는 5원 내지 10원의, 바람직하게는 5원 내지 8원의 탄소고리 방향족 또는 준방향족기(pseudoaromatic group), 이를테면 페닐, 사이클로펜타디엔일과 인덴일 음이온 및 나프틸을 포함하는데, 이들 기는 비치환일 수 있고 또는 비치환 또는 치환된 아릴, 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단종료될 수 있음), 헤트(헤트기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단종료될 수 있음), 할로, 시아노, 니트로, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23, 24}$, $\text{C(O)NR}^{25, 26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} 또는 $\text{C(S)NR}^{27, 28}$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 여기서 R^{19} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 또는 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단종료될 수 있음)을 나타내거나, R^{21} 의 경우에는 할로, 니트로, 시아노 또는 아미노를 나타낸다.

[0053] 본원에 사용된 "알케닐"이란 용어는 C_2 내지 C_{10} 알케닐을 의미하며, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 및 헥세닐기를 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, 알케닐기는 충분한 수의 탄소 원자들이 있을 경우에 선형 또는 분지형일 수 있고; 환형, 비환형 또는 부분적으로 환형/비환형일 수 있고, 비치환일 수 있고 또는 할로, 시아노, 니트로, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23, 24}$, $\text{C(O)NR}^{25, 26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} , $\text{C(S)NR}^{27, 28}$, 비치환 또는

치환된 아릴 또는 비치환 또는 치환된 헤테 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 말단종료될 수 있으며, 식 중에서 R^{19} 내지 R^{30} 은 상기 알킬의 경우에 정의된 바와 같고 및/또는 하나 이상(바람직하게는 4개 미만의) 산소, 황, 규소 원자들이 중간에 개재되어 있거나 또는 실라노 또는 디알킬규소 기, 또는 이들의 혼합물이 중간에 개재되어 있을 수 있다.

[0054] 위에 언급한 기들이 치환되거나 말단종료될 수 있는 할로기는 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도(iodo)를 포함한다.

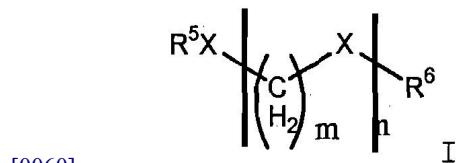
[0055] 본원에 사용된 경우에 "Het"란 용어는 4원 내지 12원, 바람직하게는 4원 내지 10원 고리계를 포함하며, 이 고리는 질소, 산소, 황 또는 이들의 혼합물에서 선택된 헤테로 원자를 하나 이상 포함하며, 이 고리는 이중 결합이 없거나, 1개 이상의 이중결합을 함유하거나 또는 비방향족, 부분방향족, 또는 전방향족일 수 있다. 고리계는 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 접합환(fused)일 수 있다. 본원에서 확인된 각 "Het"기는 비치환될 수 있고, 또는 할로, 시아노, 니트로, 옥소, 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단종료될 수 있음), $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)NR^{25}R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ 또는 $-C(S)NR^{27}R^{28}$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 여기서 R^{19} 내지 R^{30} 은 각각 독립적으로 수소, 비치환 또는 치환된 아릴 또는 알킬(알킬기는 본원에 정의된 바와 같이 그 자체가 비치환 또는 치환되거나 말단종료될 수 있음)을 나타내거나, R^{21} 의 경우에는 할로, 니트로, 시아노 또는 아미노를 나타낸다. 따라서 "Het"란 용어는 임의 치환된 아제티디닐(azetidiny), 피롤리디닐, 이미다졸릴, 인돌릴, 퓨라닐, 옥사졸릴, 이소옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 트리아졸릴, 옥사트리아졸릴, 티아트리아졸릴, 피리다지닐, 모르폴리닐(morpholinyl), 피리미디닐, 피라지닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 피페리디닐, 피라졸릴 및 피페라지닐 같은 기들을 포함한다. Het에서의 치환은 Het 고리의 탄소 원자에서 일어나거나 또는 적절한 경우 헤테로 원자들 중 하나 이상에서 일어날 수 있다.

[0056] "Het"기는 또한 N-산화물 형태일 수 있다.

[0057] 본원에서 사용된 "헤테로"라는 용어는 질소, 산소, 황 또는 이들의 혼합물을 의미한다.

[0058] 연속식 공정에서, 예를 들어, 몇 달의 기간후에, 설폰산 수지의 효율은 처음 미사용 상태(fresh)의 효율에 비해 약 20%로 감소될 수 있다. 이는 종종 "비활성화된" 수지로 지칭된다. 그러나, 놀랍게도 본 발명에서의 적합한 포름알데하이드 공급원이 "비활성화된" 수지 상에 존재하면 미사용 수지의 불순물 제거율과 유사한 비율로 불순물들이 제거된다는 것이 추가로 밝혀졌다.

[0059] 그러므로, 본 발명의 제2 측면에 따르면, 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 정제 방법이 제공되며, 상기 방법은 불순물을 가진 액체 MMA를 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 설폰산 수지와 접촉시키는 단계를 포함한다:



[0061] 식 중 R^5 및 R^6 는 C_1 - C_{12} 탄화수소 중에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는, 본원에 정의되는 바와 같은 C_1 - C_{12} 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H이고, 더 바람직하게는, C_1 - C_{10} 알킬 또는 H이고, 가장 바람직하게는, C_1 - C_6 알킬 또는 H이고, 특히 메틸 또는 H이고;

[0062] X는 O 또는 S이며, 바람직하게는 O이고;

[0063] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 특히 1 내지 3이고; 및

[0064] m은 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이며;

[0065] 상기 설폰산 수지가 적어도 부분적으로 비활성화되어 있다.

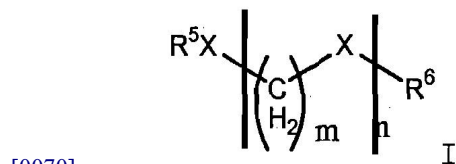
[0066] 특히 바람직한 일 구현예에서 화학식 I의 화합물은 메탄올 및/또는 물의 존재 하에서 포름알데하이드로부터 유

도된다. 이러한 경우에, 화학식 I의 화합물은 적합한 포름알데하이드 공급원으로 정의될 수 있다. "설펜산 수지가 적어도 부분적으로 비활성화되어 있다"는 표현은, 불순한 액체 MMA 스트림 같이 정제되는 공급 스트림 내에 존재하는 것들과 같은 수지 오염물질에 이전에 노출되었기 때문에 설펜산 수지의 효율이 (미사용 수지와 비교하여) 감소되었다는 것을 의미한다.

[0067] 바람직하게는, 적어도 부분적으로 비활성화된 설펜산 수지는 미사용시의 효율(efficacy)과 비교하여 99.9% 미만의 효율을 지닌다. 바람직하게는, 적어도 부분적으로 비활성화된 설펜산 수지는 미사용시의 효율과 비교하여 99% 미만의 효율을 지니며, 더 일반적으로는 95% 미만의 효율, 가장 일반적으로는 75% 미만의 효율, 특히 50% 미만의 효율을 지닌다.

[0068] 바람직하게는, 적어도 부분적인 비활성화는 1종 이상의 디엔과 반응하는 설펜산 수지의 능력을 가리킨다. 예를 들면, 바람직하게는, 적어도 부분적으로 비활성화된 설펜산 수지는, 미사용시의 효율과 비교하여, 1종 이상의 디엔과의 반응에서 50% 미만의 효율을 지닌다.

[0069] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 본원에 표시된 불순물들 중 1종 이상을 갖는 액체 MMA와 같은 메틸 메타크릴레이트가 제공되며, 상기 메틸 메타크릴레이트는 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 액상에서 설펜산 수지와 접촉하였다:



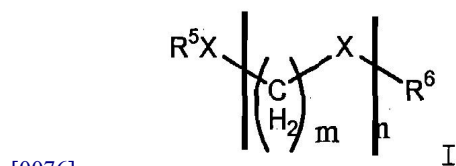
[0071] 여기서, R^5 및 R^6 는 C_1 - C_{12} 탄화수소 중에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는, 본원에 정의되는 바와 같은 C_1 - C_{12} 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H이고, 더 바람직하게는, C_1 - C_{10} 알킬 또는 H이고, 가장 바람직하게는, C_1 - C_6 알킬 또는 H이고, 특히 메틸 또는 H이고;

[0072] X는 0 또는 S이며, 바람직하게는 0이고;

[0073] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 특히 1 내지 3이고; 및

[0074] m은 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다.

[0075] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 메틸 메타크릴레이트 잔류물(residues)을 포함하는 폴리머가 제공되며, 상기 메틸 메타크릴레이트 잔류물은 포름알데하이드 또는 하기 정의된 바와 같은 화학식 I을 갖는 적합한 메틸렌 또는 에틸렌 공급원의 존재 하에서 액상 모노머 상(phase)에서 설펜산 수지와 접촉하였다:



[0077] 여기에서 R^5 및 R^6 는 C_1 - C_{12} 탄화수소 중에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는, 본원에 정의되는 바와 같은 C_1 - C_{12} 알킬, 알케닐 또는 아릴, 또는 H이고, 더 바람직하게는, C_1 - C_{10} 알킬 또는 H이고, 가장 바람직하게는, C_1 - C_6 알킬 또는 H이고, 특히 메틸 또는 H이고;

[0078] X는 0 또는 S이며, 바람직하게는 0이고;

[0079] n은 1 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이며, 더 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 특히 1 내지 3이고; 및

[0080] m은 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다.

[0081] 바람직하게는, 본 발명의 불순한 MMA는 포름알데하이드를 메틸 프로피오네이트와 축합하여 생성된다. 이러한 방

법으로 생성된 액체 MMA로부터 불순물들을 제거하는데 본 발명이 특히 유리하다는 것이 밝혀졌다. 일반적으로, 본 발명을 실행하여 정제하고자 하는 불순한 MMA는 포름알데하이드를 산형성 방지 목적의 적합한 염기성 촉매 및, 선택적으로는 메탄올의 존재 하에서 메틸 프로피오네이트와 축합하여 생성된다. 축합반응을 위한 적합한 염기성 촉매는 알칼리 금속이 도핑된 실리카로, 예컨대 세슘 도핑된 실리카(Cs^+/SiO_2)이다. 이러한 경우, 사용가능한 실리카는 바람직하게는 겔 실리카, 침전 겔 실리카 및 응집 발열 실리카(agglomerated pyrogenic silicas) 등의 다공성 고표면적 실리카이다. 바람직하게는, 알칼리 금속은 실리카 촉매 내에 1 내지 10 w/w%(금속으로 표시됨) 범위 내로 존재한다.

[0082] 본원에 포함되어 있는 모든 특징들은 상기 측면들 중 임의의 것과 모든 조합으로 통합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0083] 이제 본 발명을 하기의 실시예들과 도면을 참조하여 설명한다.

도 1은 포름알데하이드 공급에 대한 디비닐 케톤의 제거율의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 실시예

[0085] 실시예 1

[0086] Lanxess사에 의해 공급되는 수습윤성 Lewatit 2314 강한 설펡산 이온교환수지 100g이 충전된 글래스 탑 하부로 메탄올을 시간 당 1 층(bed) 부피 속도로, 처음에 갈색이었던 용리액이 육안으로 무색이 될 때까지, 흘러 보냄으로써 상기 수지를 세척하였다. 그 후 메탄올의 농도가 100 ppm으로 낮아질 때까지 순수 MMA를 이용하여 세척하였다. 이렇게 얻은 수지 20g을 자기교반 추적자(magnetic stirrer follower), 온도계 및 수냉식 환류 응축기가 구비된 3구 환저 플라스크에 넣었다. 100 ppm의 2-메틸-1,5-헥사디엔이 첨가되어 있는 순수 MMA의 시료 50ml를 상기 플라스크에 넣었다. 플라스크를 예열된 오일배쓰에 넣고, 피펫을 이용하여 플라스크로부터 미리 정한 간격으로 시료들을 채취하였다. 동일한 배치(batch)의 수지를 각 실험을 위해 사용하였다. CPSil 1701 모세관 컬럼이 구비된 Varian GC 상에서 시료들을 분석하였다. 2-메틸-1,5-헥사디엔은 급속하게 이성화(isomerise)되어 2-메틸-2,5-헥사디엔을 형성하였다. 이 성분은 매우 서서히 사라지면서 2-메틸-2,4-헥사디엔을 형성하였다. 본 실험을 70℃, 50℃ 및 30℃에서 세 번 수행하였다. 각 성분의 중량%를 표 1, 표 3 및 표 5에 나타내었다.

[0087] 실시예 2

[0088] 실시예 1을 반복하되, 이 경우에는 1000 또는 7000 ppm의 1,1-디메톡시메탄을 가열 단계 전에 MMA 용액에 첨가하였다. 각 성분의 중량%를 표 2, 표 4 및 표 6에 나타내었다.

[0089] 실시예 3

[0090] 100 ppm의 2-메틸-1,5-헥사디엔 대신에 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 각 100 ppm의 혼합물을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 서로 다른 세 온도에서의 각 성분의 중량%를 표 7, 표 9 및 표 11에 나타내었다.

[0091] 실시예 4

[0092] 1000 또는 7000 ppm의 1,1-디메톡시메탄을 가열 단계 전에 MMA 용액에 첨가한 점을 제외하고는, 실시예 3을 반복하였다. 각 가열 온도에서의 각 성분의 중량%를 표 8, 표 10 및 표 12에 나타내었다.

[0093] 표 7 내지 표 12는 1,1-디메톡시메탄이 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우 모두에 대해, 다양한 시간 간격과 다양한 온도에서 존재하는 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔의 양을 보여준다.

표 1

[0094] 70℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0109% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

| | | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0083% | 0.0072% | 0.0052% | 0.0031% | 0.0014% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0005% | 0.0019% | 0.0022% | 0.0027% | 0.0025% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

표 2

[0095]

70℃, 1000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0117% | 0.0007% | 0.0004% | 0.0005% | 0.0005% | 0.0006% |
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0054% | 0.0027% | 0.0011% | 0.0009% | 0.0006% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

표 3

[0096]

50℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0109% | 0.0003% | 0.0004% | 0.0005% | 0.0000% | 0.0000% |
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0076% | 0.0072% | 0.0068% | 0.0065% | 0.0049% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0001% | 0.0003% | 0.0007% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

표 4

[0097]

50℃, 1000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0111% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0062% | 0.0047% | 0.0031% | 0.0014% | 0.0008% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

표 5

[0098]

30℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0132% | 0.0002% | 0.0002% | 0.0002% | 0.0002% | 0.0001% |
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0067% | 0.0070% | 0.0065% | 0.0065% | 0.0063% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

표 6

[0099]

30℃, 7000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2Me-1,5-헥사디엔 | 0.0121% | 0.0007% | 0.0002% | 0.0002% | 0.0000% | 0.0000% |
| 2Me-2,5-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0064% | 0.0052% | 0.0031% | 0.0009% | 0.0000% |
| 트랜스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 시스-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

[0100]

1,1-디메톡시메탄의 부재 하에서 2-메틸-1,5-디메틸헥사디엔은 급속하게 2-메틸-2,5-헥사디엔으로 이성화된 후, 일부는 서서히 2-메틸-2,4-헥사디엔으로 전환되었다. 1,1-디메톡시메탄의 존재 하에서는 상기 이성화 반응 이후에 2-메틸-2,5-헥사디엔이 신속히 제거되었고, 플라스크 내에서는 2-메틸-2,4-헥사디엔이 관찰되지 않았다.

표 7

[0101]

30℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0034% | 0.0000% | 0.0049% | 0.0027% | 0.0035% | 0.0034% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0060% | 0.0054% | 0.0044% |

표 8

[0102]

30℃, 7000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0069% | 0.0023% | 0.0024% | 0.0027% | 0.0023% | 0.0025% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0082% | 0.0068% | 0.0039% | 0.0018% | 0.0000% | 0.0000% |

표 9

[0103]

50℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0082% | 0.0006% | 0.0009% | 0.0008% | 0.0008% | 0.0011% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0088% | 0.0111% | 0.0119% | 0.0118% | 0.0120% | 0.0117% |

표 10

[0104]

50℃, 1000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|----|------|---|----|----|----|----|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |

| | | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0057% | 0.0013% | 0.0016% | 0.0015% | 0.0017% | 0.0016% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0064% | 0.0090% | 0.0071% | 0.0047% | 0.0018% | 0.0013% |

표 11

[0105]

70℃, 0 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0024% | 0.0005% | 0.0006% | 0.0006% | 0.0010% | 0.0012% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0042% | 0.0133% | 0.0131% | 0.0124% | 0.0104% | 0.0096% |

표 12

[0106]

70℃, 1000 ppm, 1,1-디메톡시메탄

| 성분 | 시간/분 | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 | 0.0027% | 0.0013% | 0.0010% | 0.0008% | 0.0007% | 0.0003% |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 | 0.0049% | 0.0050% | 0.0027% | 0.0014% | 0.0009% | 0.0006% |

[0107]

1,1-디메톡시메탄의 부재 하에서 2,5-디메틸-2,5-헥사디엔은 급속하게 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔으로 이성화된 후, 매우 서서히 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔이 분해되었다. 1,1-디메톡시메탄이 용액 내에 존재하는 경우에는 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔이 다른 생성물로 신속하게 분해되었다.

[0108]

2-메틸-2,5-헥사디엔 및 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔의 분해에 대한 일차 속도상수(first order rate constant)를 각 조건에 대해 표 13에 열거하였다.

표 13

[0109]

| | | 일차 속도상수 s^{-1} | | |
|-------------------------------|------|------------------|--------|--------|
| | | 30℃ | 50℃ | 70℃ |
| 2-메틸-2,5-헥사디엔의 분해에 대한 속도상수 | 0 | 0.0015 | 0.007 | 0.0325 |
| | 1000 | | 0.0367 | 0.1147 |
| | 7000 | 0.0581 | | |
| 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔의 분해에 대한 속도상수 | 0 | 0.0003 | 0.0063 | 0.0003 |
| | 1000 | | 0.0365 | 0.0812 |
| | 7000 | 0.0878 | | |

[0110]

따라서, 1,1-디메톡시메탄의 첨가는 2-메틸-2,5-헥사디엔 및 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔 양쪽 모두의 분해속도에 커다란 영향을 미친다.

[0111]

실시예 5

[0112]

두 Lewatit 2431 수지 시료를 사용하였다:

[0113]

A. 미사용 수지(fresh resin)

[0114]

200 ppm의 하이드로퀴논(HQ)을 함유한 메탄올로 먼저 세척한 후 100 ppm의 HQ를 함유한 순수 MMA로 세척하여 미사용 수지를 준비하였다.

[0115] B. 사용된 수지

[0116] 12일의 기간에 걸쳐 불순한 MMA의 연속 흐름에 노출된 시료를 사용하였다. 상기 불순한 MMA는 메틸 프로피오네이트 및 포름알데하이드 사이의 축합반응에 의해 MMA를 생성하는 공정으로부터 유도하였다.

[0117] 표에 보여진 수준의 시스 및 트랜스-2-메틸-2,4-헥사디엔과 100 ppm의 HQ를 함유하는 불순한 MMA의 반응 혼합물로, 50℃에서 실시예 1의 방법을 이용하여, 상기 두 시료들을 시험하였다.

[0118] 각 종(species)의 농도를 아래 표 14에 나타내었다.

표 14

| | | | 노출 시간/분 | | | | | |
|--------|------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 | 30 |
| 미사용 수지 | 0ppm 1,1-디메톡시메탄 | t-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0035% | 0.0011% | 0.0004% | 0.0002% | 0.0000% | 0.0000% |
| | | c-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0040% | 0.0003% | 0.0001% | 0.0001% | 0.0000% | 0.0000% |
| 사용된 수지 | 0ppm 1,1-디메톡시메탄 | t-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0035% | 0.0022% | 0.0021% | 0.0016% | 0.0007% | 0.0002% |
| | | c-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0040% | 0.0014% | 0.0008% | 0.0007% | 0.0003% | 0.0001% |
| 미사용 수지 | +1000ppm 1,1-디메톡시메탄 | t-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0041% | 0.0008% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| | | c-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0015% | 0.0004% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| 사용된 수지 | +1000ppm 1,1-디메톡시메탄 | t-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0041% | 0.0001% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |
| | | c-2-Me-2,4-헥사디엔 | 0.0015% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% | 0.0000% |

[0120] 2-메틸 헥사디엔이 산성 이온교환수지의 존재 하에서 평형 상태에 있음으로 인해서 시간에 따른 2-메틸 헥사디엔의 농도 변화가 복잡해졌다. 따라서, 상기 디엔들의 농축물을 첨가시켜 분해 동역학(decay kinetics)을 조사하였다. 이들의 통합 농도가 시간에 따라 거의 기하급수적으로 떨어진다는 것이 밝혀졌다. 포름알데하이드-함유 종이 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우 모두에서, 상기 두 수지로부터 유도된 일차 속도상수를 아래의 표 15에 나타내었다.

표 15

| 동역학 비교 | 미사용 수지 | 사용된 수지 |
|---------------------|--------|--------|
| 1,1-디메톡시메탄을 첨가하지 않음 | 0.5 | 0.09 |
| 1,1-디메톡시메탄을 첨가함 | 0.8 | 0.9 |

[0122] 미사용 수지의 경우, 1,1-디메톡시메탄을 첨가함으로써 제거속도가 거의 50% 증가하였다. 미리 사용된 수지의 경우, 1,1-디메톡시메탄의 부재 하에서 제거속도는 매우 낮았으며, 미사용 수지 경우의 제거속도의 단지 17%에 해당하였다. 그러나, 1,1-디메톡시메탄의 존재 하에서, 사용된 수지의 활성이 10배 증가함으로써 미사용 수지의 활성만큼 양호하였다.

[0123] 이 실험은, 포름알데하이드의 첨가가 부분적으로 비활성화된 산성 이온교환수지에 특히 효과적이라는 것을 증명한다.

[0124] 실시예 6

[0125] 시스 및 트랜스 2-메틸-2,4-헥사디엔과 기타 불순물들과 100 ppm의 HQ를 함유한 MMA의 한 시료를, 액체로서, 대기압 및 70℃의 조건에서 0.5 인치 OD 스테인레스강 반응기의 수지 16g 고정층에 통과시켰다. 유량을 조절하여 31.7분의 체류시간을 제공하였다. 공급물을 도입한 후에, 시료들을 체류시간의 2배의 시간 동안 방치하고 나서 회수하고 분석하였다. 표 16에서는, 시스 및 트랜스 2-메틸-2,4-디메틸헥사디엔의 통합(combined) 수준에 대한

분석결과를 미처리된 MMA를 함유한 스트림과 비교하였다.

표 16

| | 초기(start) | 미사용 수지 | | |
|--|-----------|------------|--------------|--------------|
| | | 80ppm HCHO | 200 ppm HCHO | 320 ppm HCHO |
| 포르말린 공급원 | | | | |
| 1,1-디메톡시메탄 | 0.0061% | 0.0005% | 0.0005% | 0.0000% |
| 37% 포르말린 | 0.0061% | 0.0012% | 0.0000% | 0.0000% |
| 81.5% MeP, 10% HCHO, 6.5% 메탄올, 2% 기타물질을 함유한 공정 스트림 | 0.0061% | 0.0007% | 0.0006% | 0.0000% |
| | | | | |
| | 초기 | 사용된 수지 | | |
| | | 80ppm HCHO | 200 ppm HCHO | 320 ppm HCHO |
| 포르말린 공급원 | | | | |
| 1,1-디메톡시메탄 | 0.0061% | 0.0018% | 0.0017% | 0.0000% |
| 37% 포르말린 | 0.0061% | 0.0026% | 0.0004% | 0.0004% |
| 81.5% MeP, 10% HCHO, 6.5% 메탄올, 2% 기타물질을 함유한 공정 스트림 | 0.0061% | 0.0014% | 0.0015% | 0.0006% |

이 실험은, 포름알데하이드가 1,1-디메톡시메탄으로, 포르말린으로, 또는 메탄올 비수성 포름알데하이드 스트림으로 첨가되든지 간에 아무런 차이가 없는 것을 증명하였다.

실시예 7

각종 불순물과 안정제로서 100 ppm의 하이드로퀴논을 함유하고 있는 불순한 MMA를 처리하기 위해, 750ml의 Lewatit 2431 산성 이온교환수지 층을 600 g/시간의 유량으로 사용하였다. 상기 유량을 62일 동안 유지하였다. 17.5 ppm의 포름알데하이드를 공급한 경우, 처음 62일 동안의 각종 불순물에 대한 평균 공급 및 배출 조성(단위: ppm)과 전환율을 표 17에 나타내었다.

표 17

| | 공급 | 배출 | 전환율 |
|------------|------|------|-------|
| 이소부티르알데하이드 | 96.1 | 37.4 | 61.1% |
| 메타크롤레인 | 3.2 | 0.1 | 96.4% |
| 이소부탄올 | 50.7 | 27.7 | 45.3% |
| 펜텐알 | 8.9 | 0.2 | 97.4% |
| 톨루엔 | 18.9 | 17.6 | 7.1% |

표 18에서 볼 수 있는 바와 같이 더 많은 흐름 기간(flow period)이 지난 후에 추가 불순물을 분석하였다.

표 18

| | 공급 | 배출 | 평균 전환율 |
|------------|-----|-----|--------|
| 120-126일 | | | |
| 에틸이소프로페닐케톤 | 2.7 | 0.0 | 100.0% |

수지층이 장기간 이용된 경우, 몇몇 기타 성분들을 제거하기 위해서는 포름알데하이드가 필요하다. 도 1 및 표 19는 디비닐 케톤(DVK)-함유 MMA에서 DVK를 완전히 제거시키기 위해 60 ppm 보다 많은 포름알데하이드가 필요하다는 것을 보여 준다.

표 19

[0134]

| 라인 상 시 간/일 | 함유 포름알데하 이드/ppm | 디비닐 케톤의 전 환율/% | 라인 상 시 간/일 | 함유포름알데하 이드/ppm | 디비닐 케톤의 전 환율/% |
|---------------|--------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 115 | 32 | 67% | 121 | 204 | 100% |
| 116 | 32 | 72% | 121 | 173 | 100% |
| 116 | 39 | 71% | 122 | 162 | 100% |
| 117 | 40 | 82% | 122 | 143 | 100% |
| 117 | 44 | 67% | 123 | 141 | 100% |
| 118 | 48 | 25% | 123 | 144 | 100% |
| 118 | 48 | 59% | 124 | 143 | 100% |
| 119 | 53 | 63% | 124 | 153 | 100% |
| 119 | 111 | 100% | 125 | 147 | 100% |
| 120 | 200 | 100% | 125 | 152 | 100% |
| 120 | 207 | 100% | 126 | 161 | 100% |

[0135] 실시예 8

[0136] 미사용 이온교환수지(800ml 분취량)의 수분함량이 0.2 중량% 미만으로 낮아질 때까지 메탄올을 이용하여 0.15 g/ml/h의 유량으로 세척하여 물을 제거하였다. 그 후 배수(drain)시켜 과량의 메탄올을 제거하고, 메탄올 함량이 0.2 중량% 미만으로 떨어질 때까지 MMA를 이용하여 상기와 동일한 유량으로 세척하였다. 실험에 사용될 111 ppm의 디에틸케톤과 320 ppm의 포르말-2 ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$) (180 ppm의 함유 포름알데하이드와 대등함)를 함유한 불순한 MMA의 두 체적량을 수지 시료를 통해 80분간 2 ml/분으로 플러싱 처리하여 순수 MMA를 원하는 성분으로 대체하였다. 이 수지를 병에 옮기고, 불순한 MMA 시료를 병에 가득 채우고, 카놀라(cannula)를 통해 공기를 시료에 분사하여 시료를 포화시켰다. 병을 밀봉한 후 55℃의 오일 배스에 투입하였다. 분석을 위해 주기적으로 시료들을 수집하였다. 분석결과를 표 20에 나타내었다.

표 20

[0137]

| 수지에 노출된 시간 (hour) | [디에틸케톤]/ppm |
|-------------------|-------------|
| 0.0 | 111 |
| 0.7 | 103.5 |
| 2.5 | 102.5 |
| 3.8 | 95 |
| 4.8 | 91 |
| 5.8 | 110 |
| 6.3 | 70 |
| 8.0 | 66 |
| 9.5 | 55 |
| 11.7 | 31 |
| 14.75 | 37 |
| 15.5 | 38 |

[0138] 분명히 본 발명의 방법은 디에틸케톤의 수준을 극적으로 감소시켰다.

[0139] 본 출원과 관련하여 이 명세서와 동시에 또는 그 이전에 신청되고, 본 명세서와 함께 공중이 열람할 수 있는 모든 논문과 서류에 주목할 필요가 있으며, 이러한 모든 논문과 서류의 내용은 인용으로써 본 명세서에 통합된다.

[0140] 이 명세서에서 개시하는 (모든 첨부하는 특허청구범위, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 모든 특징 및/또는 본 명세서에서 개시하는 모든 방법 또는 공정의 단계들은 어떠한 형태로든 조합될 수 있는데, 다만 적어도 이러한 특징 및/또는 단계 중 일부가 서로 배타적인 관계인 경우에는 예외로 한다.

[0141] 명시적으로 그렇지 아니하다는 기재가 없는 한, 이 명세서에서 개시하는 (모든 첨부하는 특허청구범위, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 특징 각각은 동일하거나 균등하거나 유사한 목적을 수행하는 대안적 특징으로 대체가능하다. 따라서 분명하게 달리 명시되지 않는 한, 개시된 각 특징은 균등하거나 유사한 특징의 일반 계열의 한 실시예일 뿐이다.

[0142] 본 발명은 전술한 실시 형태의 세부 사항들에 한정되지 않는다. 본 발명은 명세서에서 개시하는 (모든 첨부된 특허청구범위, 발명의 요약과 도면을 비롯한) 특징들에 대한 모든 신규 특징들 또는 특징들의 조합까지 확대되며 본 명세서에서 개시하는 방법이나 공정의 단계들에 대한 모든 신규 단계들 또는 단계들의 조합까지 확대된다.

부호의 설명

[0143] 함유 포름알데하이드
디비닐케톤의 제거율

도면

도면1

