(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. 6
C07C 221/00

(45) 공고일자 2003년05월01일
(11) 등록번호 10-0352087
(24) 등록일자 2002년08월27일

(21) 출원번호 10-1994-0026482
(22) 출원일자 1994년10월17일

(65) 공개번호 특1995-0011401
(43) 공개일자 1995년05월15일

(30) 우선권주장 P4335613.3 1993년10월19일 독일(DE)

(73) 특허권자 클라리안트 게엠베하
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트라쎄 50

(72) 발명자 칼에른스트막크
독일연방공화국데-65207비에스바덴클링겐바흐스트라세43

미카엘보후쉬
독일연방공화국데-61267네우안스파흐암짜우너펠트

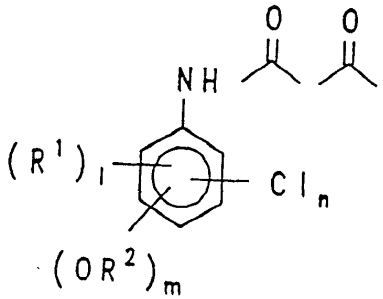
(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 고태욱

(54) 아세토아세트아릴아미드의제조방법

요약

디케텐을 적절한 아릴아민에 첨가하고, 60 내지 100℃에서 0.1 내지 10분동안 물과 C_{1-4} 알칸올의 혼합물의 존재하에 아릴아민과 디케텐을 연속적으로 반응시킴을 포함하는,하기 일반식 (I)의 아세토아세트 아릴아미드의 제조방법에 관한 것이다:



상기식에서,
R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이고,
l 및 m은 각각 0, 1 또는 2이고,
n은 0 또는 1이다.

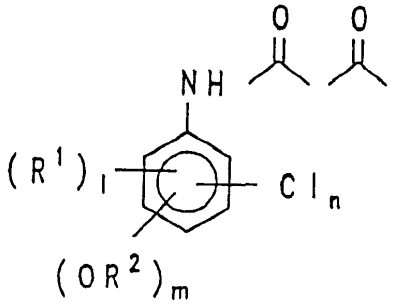
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

아세토아세트아릴아미드는 안료의 합성에 사용되는 착색제 생산에 있어서 중요한 출발물질이다. 안료의 색조 및 품질은 아세토아세트아릴아미드의 순도 및 그의 순도의 변화에 크게 의존한다. 따라서, 고 순도 및 일정한 순도를 갖는 아세토아세트아릴아미드는 크게 흥미를 갖는 것이다.
독일 연방 공화국 특허원 제 1518881 호에는 0 내지 50℃에서 반응 매질로서 물중에 디케텐 및 아릴아민으로부터 아세토아세트아릴아미드를 연속적으로 제조하는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 물중에서 출발물질 및 최종 생성물의 용해도가 양호하지 않기 때문에, 격렬하게 교반시킴에도 불구하고, 형성된 각각의 생성물 입자중에 전환되지 않은 디케텐 또는 아릴아민을 포함함으로써 반응이 불균일해지고 생성물이 오염될 위험이 크다. 디케텐의 가수분해 위험에 기인한, 50℃의 온도 제한은 이들 승온에서도 상당한 용해도 효과를 소용없게 하고, 또한 20 내지 90분의 반응시간이 필요할 정도로 아릴아민과 디케텐사이의 반응 속도를 제한한다. 상기 연속 공정의 최적 사용은 긴 반응 시간 및 기술적으로 어려운 현탁액의 취급으로 인하여 크게 방해가 된다.
다수의 특허문헌에는 유기 용매를 사용함으로써 용해조건을 개선시키는 방법이 개시되어 있는데, 예를들면, 독일연방공화국 특허원 제 A-2749327호에는 톨루엔 또는 크실렌을 사용하는 방법이 개시되어 있고, 일본국 특허원 제 A2-57-126 453 호에는 알콜을 사용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 용매는 예를들면, 동시에 침전되는 불순물 등을 갖는 용매를 고 비용으로 증발시킨 후에만 고수율이 수득될 수 있는 아세토아세트아릴아미드에 있어서 양호한 용매이고, 또는 알콜의 경우와 같이, 반응 생성물을 반응후 물을 첨가하여 침전시킴으로써 단리 시켜야 한다. 또한, 특히 상기 인용된 일본국 공개 특허원에는 60℃의 제한된 반응 온도 및 일반적으로 60분을 초과하는 지연된 오랜 반응 시간과 같은것에 기인한 연속 반응의 문제에 대해 언급이 없다.
이들 제한 및 단점에 있어서, 기존의 방법의 단점을 피하고 매우 양호한 수율에 적합한, 고순도 및 단축된 반응시간을 가능하게 하는, 개선된 방법이 절실히 요구되어 왔다. 높은 공간-시간 수율(단위시간당 반응기의 단위부피당 생성된 생성물의 양)을 갖는 연속 공정은 경제적으로 유리한 점을 제공할 수도 있고, 장치의 부피가 작고 이에 상응하는 보유 부피가 작기 때문에, 반응성이 높은 출발물질의 경우 안전하다는 장점을 제공할 수도 있다.
본 발명의 목적은 디케텐을 적절한 아릴아민에 첨가하고 60 내지 100℃에서 0.1 내지 10분동안 물과 C_{1-4} 알칸올의 혼합물의 존재하에 아릴아민과 디케텐을 연속적으로 반응시킴으로써 하기 일반식 (I)의 아세토아세트아릴아미드를 제조하는 방 법을 제공하는 것이다:



상기식에서,
R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이고,
l 및 m은 각각 0, 1 또는 2이고,
n은 0 또는 1이다.
사용된 아릴아민은 각각 2개 이하의 알킬 또는 알콕시그룹을 동반할 수 있다. 특히 흥미있는 것은 각각의 경우에 알킬 라디칼중에 3개이하의 탄소원자를 함유하고, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필일 수 있는 알킬 또는 알콕시 화합물의 반응이다. 특히 중요한 것은 아닐린, 2-메틸아닐린, 2,4-디메톡시아닐린, 4-이소프로필아닐린, 2-메톡시아닐린, 4-에톡시아닐린, 2,4-디메틸아닐린, 2,5-디메톡시아닐린, 2-클로로아닐린 및 4-클로로-2,5-디메톡시아닐린의 반응이다.
아민은 공업 등급 품질로 사용할 수 있고, 고체 아민은 수분을 함유할 수 있다.
디케텐은 유사하게 공업 등급으로 사용할 수 있다. 디케텐을 3 내지 30몰%, 특히 5 내지 25몰%의 과량으로 사용하는 것이 유리하다.
사용되는 알콜은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올일 수 있다. 다수의 경우에, 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같이 임의의 비율로 물과 혼화될 수 있는 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 에탄올은 작업 위생상의 관점에서 바람직하다.
알콜은 항상 물과 혼합하여 사용한다. 알콜 대 물의 비율, 각각의 아릴아민에 대한 이 혼합물의 상대적인 양, 및 최대 반응 온도, 즉, 알콜-물 혼합물의 비등점은 복잡한 관계에 의해서 조절된다. 알콜-물 혼합물의 수분 함량 및 아릴아민에 대한 그의 상대량은, 한편으로는, 필요하다면, 고온의 용액이 매우 높은 농도를 가져야하고, 다른 한편으로는, 반응후에 존재하는 아세토아세트아릴아미드는 반응 온도에서 용액중에 존재해야 한다는 필요에 의해서 생성물의 순도를 위해서 측정된다. 적합한 알콜-물 혼합물은 일반적으로 그들의 비등점이 약 70 내지 100℃임을 특징으로 한다. 에탄

올을 사용하는 경우, 이 혼합물의 비등점은 약 20 내지 80중량%의 수분 함량에 상응하여, 약 80 내지 90℃인 것이 유리하다. 예를들면, 2,4-디메틸아닐린과 같은 액상 아릴아민을 사용할 경우, 약 70중량%의 수분 함량을 갖는 것이 바람직하지만, 4-클로로-2,5-디메톡시-아닐린과 같은 고형 아릴아민의 경우, 약 50중량%의 수분 함량을 갖는 것이 바람직하다.

아민 대 알콜-물 혼합물의 중량비는 일반적으로 1:1 내지 1:20의 범위이다. 약 1:1 내지 1:15, 특히 1:1 내지 1:10의 범위가 유리하다.

반응 온도는 반응을 신속하게 진행시키기 위해서 60℃ 이상이어야 하지만, 70℃가 일반적으로 더욱 바람직하다. 디케텐의 불안정성 및 물의 비등점으로 인해, 최고 반응 온도는 100℃를 넘지 않아야하고, 안전을 위해서, 최고 온도는 95℃인 것이 바람직하다. 각각의 아릴아민의 최적 반응 온도는 그들의 반응성에 크게 의존하고 각각의 아민에 대해 실험적으로 측정되어야 한다. 통상적인 온도 범위는 70 내지 95℃이고, 유리한 범위는 75 내지 90℃이고, 에탄올을 50 내지 70중량%의 물과 함께 사용할 경우, 83 내지 86℃가 유리하다.

강한 발열 반응의 온도의 조절 및 제한은 자생 가열, 필요한 경우 외부 가열하에의 개시상에 이어, 외부냉각수단에 의해 반응 혼합물을 냉각시키거나, 공급 스트림을 예비냉각시키거나, 또는 열용량이 반응시 방출되는 열을 목적하는 온도로 흡수할 수 있도록 알콜-물 혼합물의 양을 증가시킴으로써 수행한다.

신규한 공정의 장점은 알콜-물 혼합물의 비등 온도에서 반응을 수행하고 알콜 및 물의 증기를 응축시킴으로써 냉각시킬 수 있다는 것이다. 따라서, 온도를 정확하게 제한하면서 기술적으로 간단하고 안전하게 냉각시킬 수 있다.

디케텐 및 아릴아민의 연속 반응은 고온에서 최소의 시간을 유지하면서 수행되는 것이 바람직하고, 이때 반응 시간은 반응기중에서 평균 잔류 시간으로 측정된다. 반응 시간은 약 10분 미만이어야 한다. 예를들면, 증발 냉각을 통해서 충분히 효과적으로 열을 제거함으로써 잔류 시간을 약 0.5 내지 5분으로 단축시킬 수 있다. 예를들면, 70 또는 50중량%의 수분 함량을 갖는 에탄올의 존재하에 2,4-디메틸아닐린, 2-메톡시아닐린 또는 4-클로로-2,5-디메톡시아닐린을 반응시킬 경우, 유리한 반응 시간은 0.75 내지 3분, 특히 약 1분이다.

출발물질의 양을 최적으로 사용함에도 불구하고, 아세토아세트아릴아미드를 단리시킴으로써 얼마간의 생성물이 그의 용해도에 따라서 모액중에 잔류한다. 본 발명의 신규한 방법이 매우 선택적이기 때문에 모액을 생성물의 품질을 크게 손상시키지 않고 반복하여 반응에 재순환시킬 수 있고, 이러한 방법으로 모액중에 잔류하는 아세토아세트아릴아미드를 거의 회수할 수 있다. 모든 재순환시에, 모액은 단리된 조생성물중에 수분으로서 잔류하고 세척에 의해서 후속 제거되는 모액의 양에 상응하는 새로운 알콜-물 혼합물로 보충된다.

적합한 반응기는 한편으로, 예를들면, 교반, 펌프중의 혼합 또는 정적 혼합기 또는 다중물질 노즐에 의해서 출발물질을 강하게 혼합시키고, 다른 한편으로, 간접 냉각 또는 증발 냉각을 효과적으로 수행할 수 있는 장치를 포함한다.

적합한 반응기는 예를들면, 교반식 케틀(kettle) 또는 교반식 케틀 케스케이드(cascade),하부 유동 파이프가 장착된 정적 혼합기, 또는 순환식 증발기 또는 낙하-필름 또는 박층-필름 증발기를 갖는 회전식 펌프 혼합기를 포함한다.

아릴아민과 디케텐은 항상 별도로 반응기증으로 연속적으로 계량첨가되지만, 알콜-물 혼합물 또는 재순환된 모액은 아릴아민과 별도로 또는 함께 첨가될 수 있다. 반응 혼합물은 펌프 또는 더욱 간단하게 범람 사이펀(overflow syphon)에 의해서 연속적으로 배출된다.

반응은 일반적으로 대기압하에서 수행한다. 반응 온도를 상승시키면서 증발 냉각을 사용한 경우, 및 안전한 형태로 제한적으로만 사용하는 경우 초대기압이 회합된다. 요구되는 용해도로 인하여 특정한 알콜-물 혼합물을 사용하고, 비등점을 유리하게 강하시키기 위해서 감압하에서 공정을 진행할 수 있다.

촉매는 반응중에 일반적으로 필요하지 않지만, 반응 속도를 촉진시키기 위해서 공지된 방법으로 사용할 수 있다. 적합한 촉매는 예를들면, 아세트산과 같은 양성자성 산, 트리에틸아민과 같은 아민 또는 기타 암모늄 화합물을 포함한다. 증백제와 같은 기타 첨가제는 일반적으로 필요하지 않지만, 예를들면, 용액중에 어두운 색을 갖는 고형 아민의 사용할 때와 같은 특정한 경우에, 제조공정중에 예를들면, 디티오나이트를 소량으로 첨가하는 것이 유리하다.

반응기로부터 연속적으로 배출되는 생성물 스트림은 아세토아세트아릴아미드를 냉각 및 재결정화시킴으로써 공지된 방법으로 후처리 된다. 생성물은 고도의 결정질 상태로 수득되고, 생성물의 입자가 굵고 거칠기 때문에 여과에 의해서 간단하고 신속하게 단리된다. 수득된 모액은 일반적으로 생성물의 수율을 개선시키기 위해서 합성중에 재사용될 수 있다.

수득된 조생성물을, 모액을 제거하기 위해서, 예를들면, 알콜-물과 함께 세척하고, 정제된 생성물은 필요에 따라서 건조시키거나 수성 현탁액중에서 서서히 증류시킴으로써 알콜을 제거하고 수분을 함유하는 생성물로서 단리시킨다. 알콜-물을 증류시켜 회수한 다음, 본 발명의 공정은 폐수를 생성시키지 않고 진행된다.

본 발명의 신규한 방법의 장점은 생성물 20kg/l×h 이하의 높은 공간-시간 수율로 인하여 반응에 요구되는 반응기가 작고, 이와 연관되어 반응성이 높은 디케텐의 보유 부피가 작기 때문에 작업 안정성이 개선된다는 유리한 점이 있다. 또한, 안료분야에 적합한 고순도의 아세토아세트아릴아미드를 일반적으로 고도의 결정질이고 쉽게 단리시 킬 수 있는 생성물로서 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 중요한 양태로서 생성물을 함유하는 모액을 합성중에 재순환시킴으로써 최적의 생성물 수율을 98%(아릴아민 기준)까지 얻을 수 있고, 간단한 증류를 통해서 수성 알콜을 후처리 스트림으로부터 제거함으로써, 폐수가 발생되는 것을 피할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예 1

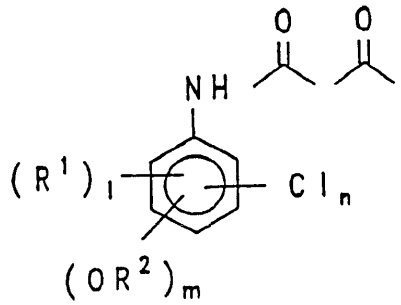
2.48kg/h(20.5몰/h)의 2,4-디메틸아닐린, 1.83kg/h(21.3몰/h)의 디케텐(순도 98%) 및 2.4kg/h의 에탄올과 5.6kg/h의 물의 혼합물 8kg/h를 각각 계량하고 약 80℃로 예열된 반응기중으로 동시에 첨가한다. 반응기는 약 0.6 l용량의 2중-쉘 유리 용기로 구성되고, 교반기, 온도계 및 환류 응축기가 장착되고, 기저부에, 런-오프(run-off)가 장착되어 있다. 계량첨가직후, 반응에서 방출된 열로 인하여 반응기의 내용물은 약 85℃에서 환류된다. 반응기의 가열을 중지하

고 펌프에 의해서 연속적으로 배출시킴으로써 반응기 내용물을 약 0.3 l로 제한하면서 반응을 계속한다. 반응기로부터 배출된 물질을 교반하에 약 15℃로 냉각시키고, 형성된 밝은 색의 결정을 여과에 의해서 약 7kg/h의 옅은 황색 모액으로 부터 분리한다. 수분을 갖는, 수득된 약 5kg/h의 생성물을 약 4 kg/h의 차가운 30% 농도의 수성 에탄올로 세척하고, 건조시켜 아민을 기준으로 95%의 수율로서 4kg/h(19.5몰/h)의 2',4'-디메틸아세토아세트아닐라이드(융점 약 89℃)를 수득한다.
수득된 약 7kg/h의 모액을 재사용하기 위해서, 약 1kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올과 혼합하여 8kg/h를 만들고, 상기 기술된 바와 같이 2,4-디메틸아닐린 및 디케텐과 반응시키고 후처리하여 4.08kg/h의 생성물을 수득한다(수율 97%).
실시예 2
2.48kg/h의 2,4-디메틸아닐린, 1.83kg/h의 디케텐(순도 98%) 및 9kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올을 각각 계량하고, 정적 혼합기(약 0.5ml; 슐쩌(Sulzer))및 약 0.2 l의 용량 및 6mm의 직경을 갖는 하부 유동 튜브로 구성된 20℃의 반응기중으로 첨가한다. 유동 튜브는 내부 필터를 함유하지 않고, 외부 온도 감지기가 장착되며, 단열물질에 의해서 열적으로 단리된다. 반응열로 인하여 온도 프로필은 유동 튜브를 따라 그의 중간에서 약 78℃로 상승한다. 반응기로부터의 배출물을 교반하에 약 15℃로 냉각시키고 실시예 1중에 기술된 바와 같이 후처리한다. 2',4'-디메틸아세토아세트아닐라이드의 수율은 사용된 아민을 기준으로하여 93.5%이다. 약 8kg/h의 수득된 모액을 재사용하여 약 1kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올과 혼합하여 9kg/h로 만들고 상기 기술된 바와 같이 2,4-디메틸아닐린 및 디케텐과 반응시켜 생성물을 손상시키지 않고 96.5%의 수율로서 2',4'-디메틸아세토아세트아닐라이드(융점 약 89℃)를 수득한다.
실시예 3
2.4kg/h(19.5몰/h)의 2-메톡시아닐린, 1.98kg/h(23.1몰/h)의 디케텐(순도 98%) 및 6.9kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올을 실시예 1중에 기술된 바와 같이 각각 동시에 반응시킨다. 약 85℃에서 환류하에 생성되고 펌프로 배출시켜 일정한 부피로 유지된, 약 0.3 l의 생성물 스트림을 약 15℃로 냉각시키고, 반응 생성물을 결 정화시키고 여과에 의해서 5.8kg/h의 모액으로부터 분리시킨다. 밝은 색의 고체를 5.8kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올로 세척하고, 건조시켜 아민을 기준으로하여 94%의 수율로서 3.8kg/h(18.3몰/h)의 2'-메톡시아세토아세트아닐라이드를 수득한다. 생성물의 순도는 99.5% 이상이다.
모액을 재사용하기 위해서, 6.9kg/h의 모액을 1.1kg/h의 수득된 생성물 세척액과 혼합하고 상기와 같은 비율로서 아민 및 디케텐과 반응시킨다. 2'-메톡시아세토아세트아닐라이드의 수율은 품질의 손상없이 97%로 증가한다.
실시예 4
2.6kg/h(24.3몰/h)의 2-메틸아닐린, 2.4kg/h(28몰/h)의 디케텐(순도 98%) 및 7.kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올(이중에서 6kg/h는 모액에 의해서 차후의 반응사이클로 공급된다)을 펌프로 연속적으로 배출시켜 반응 부피를 0.4 l로 제한하면서 실시예 1과 같이 각각 동시에 반응시킨다. 반응기로부터의 배출물을 약 15℃로 냉각시킨 다음, 결정화된 반응 생성물을 반응으로 재순환되는 모액으로부터 분리시키고, 약 4kg/h의 30% 농도의 수성 에탄올로 세척하고, 건조시킨다. 모액을 재순환시켜 아민을 기준으로하여 96.5%의 수율로서 4.5kg/h의 2'-메틸아세토아세트아닐라이드(융점 105℃)를 수득한다.
실시예 5
3.6kg/h(19.2몰/h)의 4-클로로-2,5-디메톡시아닐린을 가열하여 13.5kg/h의 50% 농도의 수성 에탄올(이중에서 11kg/h는 모액 생성물에 의해서 차후의 반응 사이클로 공급된다)중에 용해시킨다. 약 80℃의 용액을 2kg/h(23.3몰/h)의 디케텐(순 도 98%)과 함께 실시예 1의 반응기중으로 계량첨가한다. 약 85℃에서 환류하에 격렬하게 비등하는 반응 혼합물을 펌프로 연속적으로 배출시키면서 약 0.4 l로 부피를 제한한다. 반응기로부터의 배출물을 냉각시키고, 약 55℃의 결정화 온도직전에 약 10% 농도의 디티오나이트 수용액 소량과 혼합하여 적갈색의 반응기 배출물중에서 자발적으로 밝은 색이 형성되는 밝은색의 결정을 수득한다. 약 15℃로 더욱 냉각시킨 다음, 결정질 생성물을 여과하여 모액을 제거하고, 50% 농도의 수성 에탄올로 세척하고, 건조하고, 모액을 재순환시켜, 아민을 기준으로하여 96%의 수율로서 5kg/h(18.4몰/h)의 조 결정질 4'-클로로-2',5'-디메톡시아세토아세트아닐라이드(융점 105 내지 106℃)를 수득한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

디케텐을 적절한 아릴아민에 첨가하고, 60 내지 100℃에서 0.1 내지 10분동안 물과 C_{1-4} 알칸올의 혼합물의 존재하에 아릴아민과 디케텐을 연속적으로 반응시킴을 포함하는,
하기 일반식 (I)의 아세토아세트아릴아미드의 제조방법:



상기식에서,
R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이한 C_{1-3} 알킬 라디칼이고,
l 및 m은 각각 0, 1 또는 2이고,
n은 0 또는 1이다.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,
사용된 아릴아민이 아닐린, 2-메틸아닐린, 3,4-디메톡시아닐린, 4-이소프로필아닐린, 2-메톡시아닐린, 4-에톡시아닐린, 2,4-디메틸아닐린, 2,5-디메톡시아닐 린, 2-클로로아닐린 또는 4-클로로-2,5-디메톡시아닐린인 방법.

청구항 3.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
디케텐을 3 내지 30몰%의 과량으로 사용하는 방법.

청구항 4.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
물-알콜 혼합물이 70 내지 100℃의 비등점을 갖는 방법.

청구항 5.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
사용된 알콜이 메탄올, 에탄올 또는 프로판올인 방법.

청구항 6.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
사용된 알콜이 에탄올이고, 알콜--물의 혼합물이 20 내지 80중량%의 물을 함유하는 방법.

청구항 7.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
아민 대 알콜-물 혼합물의 중량비가 1:1 내지 1:20 인 방법.

청구항 8.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 반응을 0.5 내지 5분동안 수행하는 방법.

청구항 9.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
반응 온도가 70 내지 95℃인 방법.

청구항 10.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
아릴아민 및 디케텐을 개별적으로 계량첨가하는 방법.

청구항 11.
제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,
알콜과 물의 혼합물이 재순환된 모액을 포함하는 방법.

청구항 12.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
반응중에 방출된 열을 알콜과 물의 혼합물을 증발시킴으로써 제거하는 방법.

청구항 13.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
대기압, 초대기압 또는 감압하에서 수행하는 방법.