



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월26일

(11) 등록번호 10-1782186

(24) 등록일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 213/08 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)
C07C 219/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7018533

(22) 출원일자(국제) 2011년01월21일

심사청구일자 2015년11월13일

(85) 번역문제출일자 2012년07월16일

(65) 공개번호 10-2012-0116440

(43) 공개일자 2012년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/021961

(87) 국제공개번호 WO 2011/091197

국제공개일자 2011년07월28일

(30) 우선권주장

12/691,159 2010년01월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US06683203 B2*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

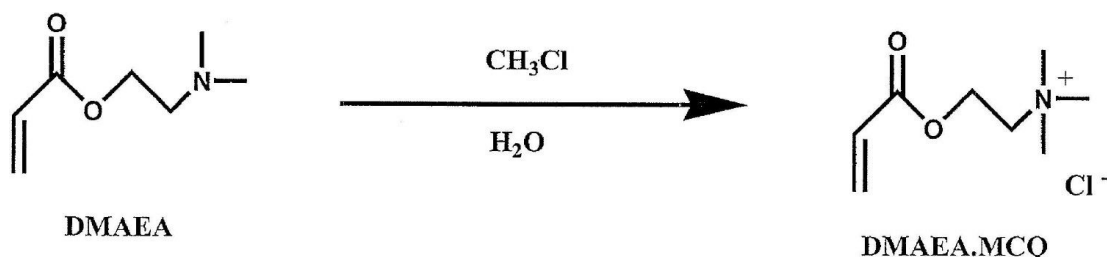
심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 사급화염의 연속 생산

(57) 요약

본 발명은 보관 수명이 길고 물 속에서 안정한 고품질의 사급화 N,N-디알킬아미노에틸(메트)아크릴레이트(DMAEA-MCQ)를 연속적으로 생산하는 방법을 제공한다. 이 방법은 시작 물질을 6% 미만의 물의 존재 하에서 연속 교반조 반응기에 도입하는 단계를 포함한다. 물이 이처럼 소량이면 두 개의 액체 상을 형성하며 원하지 않는 부반응을 예방한다. 이 중 밀한 쪽의 액체 상이 DMAEA-MCQ를, 가벼운 쪽의 상이 시작 물질을 함유한다. 밀한 쪽 액체 상 중 가벼운 쪽 상이 거의 혼입되지 않은 곳에서 액체를 덜어낸다. 이어서 이 덜어낸 액체에 시작 물질의 흔적이 조금이라도 남아 있으면 반응시켜 DMAEA-MCQ로 하고 기체류를 써서 남은 모든 시작 물질을 탈거한다. 이렇게 하여 얻는 액체는 고순도 DMAEA-MCQ이다. 이어서 생산한 DMAEA-MCQ의 수송과 이용의 편의를 위하여 안전하게 물을 가할 수 있다.

대표도



(72) 발명자

버 버스, 레오나르드 앤

미국 60515 일리노이 다운너스 그루브 코넬 4713

브라머, 주니어, 래리 이

미국 37660 테네시 킹스포트 할리팩스 드라이브
2605

홀라다, 찰스 제이

미국 60526 일리노이 라그란지 도버 예비뉴 307 엔

황, 청성

미국 60565 일리노이 내이퍼빌 모간 서클 1876

사원트, 캐일러스 비

미국 60563 일리노이 내이퍼빌 웨스트민스터 드라
이브 #210 1641

(56) 선행기술조사문헌

W02011011352 A1

JP2004010508 A

JP2008081443 A

US20030023113 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 물 및 알킬화제를 함유하는 반응물을 연속 교반조 반응기(CSTR)에 연속적으로 투입하는 단계;

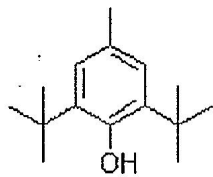
상기 CSTR 속에 구별되는 두 액체 상, 제1상과 제2상이 형성되고, 이 때 이 중 밀(密)한 쪽 상이 80 중량%를 초과하는 QAP와 20 중량% 미만의 물을 함유하고, 이 중 가벼운 쪽 상이 상기 반응 혼합물의 5 중량%를 초과하여 존재하면서 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트와 알킬화제를 함유하도록 CSTR의 조건을 유지하는 단계;

상기 CSTR의 물 함량이 상기 CSTR에 연속 투입되는 반응물의 16 중량%를 넘지 않도록 하는 단계;

상기 제 2 상 액체만을 상기 CSTR로부터 연속적으로 덜어내는 단계; 및

상기 생산된 QAP에 하기 화학식 1로 표시되는 BHT와 구리를 가하는 단계를 더 포함하고, 상기 QAP는 사급화된 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트인 것을 포함하는 사급 아민 생성물(QAP)의 연속 생산 방법;

[화학식 1]



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 알킬화제는 염화메틸, 염화벤질, 염화세틸, 황산디메틸, 기타 통상적으로 알려진 모든 알킬화제 및 이들의 모든 조합물로 이루어지는 군에서 선택하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 제 2 상은 상기 CSTR의 바닥부를 통하여 상기 CSTR로부터 덜어내는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 추가적인 알킬화제를 가하여 덜어낸 제 2 상 액체 속 잔류 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트의 추가적 반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 제 2 상 액체를 기체류로 세척(purge)함으로써 상기 알킬화제를 제거하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 알킬화제를 탈거탑(stripping column)에 통과시킴으로써 상기 알킬화제를 제거하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 알킬화제를 탈거탑의 최상부에 통과시키고, 상기 탈거탑의 바닥부에 기체를 통과시켜 상기 알킬화제를 제거하고, 이 때 상기 기체는 공기, 질소 및 이들의 모든 조합물로 이루어지는 목록에서 선택하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 CSTR 내부 온도는 40~60℃에서 유지하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 CSTR 내부의 압력은 30~100 psi에서 유지하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 제 2 상의 액체는 상기 CSTR 내부의 다른 위치보다 전단력이 유도하는 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트와 QAP의 혼합이 상대적으로 약한 곳에서 상기 CSTR로부터 덜어내는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

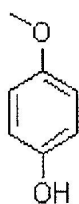
청구항 13

삭제

청구항 14

제 1항에 있어서, 생산된 QAP에 하기 화학식 2로 표시되는 MEHQ를 가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법:

[화학식 2]



청구항 15

제 1항에 있어서, 생산된 QAP 내의 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트 함량이 300 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 제 2 상 액체 속에 남아 있는 모든 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트의 반응을 촉진하는 단계;

상기 알킬화제를 상기 제 2 상 액체에서 탈거하는 단계; 및

원하는 물리적 성질을 얻기 위하여 상기 제 2 상 액체에 물을 가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 QAP의 연속 생산 방법.

청구항 17

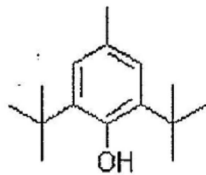
N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 물 및 알킬화제를 함유하는 반응물을 연속 교반조 반응기(CSTR)에 연속적으로 투입하는 단계;

상기 CSTR 속에 구별되는 두 액체 상이 형성되고, 이 때 이 중 밀한 쪽 상이 QAP와 물을 함유하고, 이 중 가벼운 쪽 상이 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트와 알킬화제를 함유하도록 CSTR의 조건을 유지하는 단계; 및

상기 밀한 쪽 상 액체만을 상기 CSTR로부터 연속적으로 덜어내는 단계; 및

상기 생산된 QAP에 하기 화학식 1로 표시되는 BHT와 구리를 가하는 단계를 더 포함하고, 상기 QAP는 사급화된 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 또는 N,N-디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트인 것을 포함하는 사급아민 생성물(QAP)의 연속 생산 방법:

[화학식 1]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사급화 N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트(DMAEA·MCQ)의 연속 생산을 위한 방법과 장치에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0003] 없음

[0004] 연방 지원금을 받은 연구 또는 개발에 관한 진술

[0005] 해당 없음

[0006] DMAEA·MCQ는 양이온성 고분자 응집제의 제조에 쓰이는 중요한 단량체 중간 물질이다. N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA)를 다양한 조건에서 반응시켜 DMAEA·MCQ를 제조할 수 있다고 알려져 있다. DMAEA를 합성하는 효과적인 방법은 미국 특허 출원 12/468,585에서 기술하고 있다. DMAEA로부터 DMAEA·MCQ를 생산하는 효과적인 방법이라면 연속 합성을 포함할 터인데, 이러한 방법은 회분식 생산 방법에 내재하는 번거롭고 고가의 반응 개시와 정지를 위한 장치를 회피할 수 있다.

[0007] DMAEA로부터 DMAEA·MCQ를 생산하기 위하여 수많은 만족스럽지 못한 방법이 종래 개발되어 왔다. 일본 특허 출원 2003/342244, 2004/010508과 2004/155669는 직렬 연결된 연속 교반조 반응기(continuously stirred tank reactor, CSTR)를 이용하여 DMAEA·MCQ를 연속 생산한다. 그러나 이 출원들이 선호하는 복수의 반응기 설치하는 것을 기재한다. 불행하게도 이 방법은 전형적인 경우에 본 발명과 비교하여 운전 비용이 고가인 장치를 이용한다. 미국 특허 6,683,203은 회전 디스크 교반 컬럼 설계를 이용하지만 체류 시간이 부당하게 길다는 단점이 있다. 중국 특허 출원 CN 1296942와 CN 1276367은 탭형 반응기를 이용하여 DMAEA·MCQ를 생산하지만 역시 이상적인 수준에는 못 미친다.

[0008] 따라서 DMAEA·MCQ를 연속적이고 효율적으로 생산하는 개선된 방법에 대한 수요와 효용은 분명히 존재한다. 본 란에서 기술 문헌에 대하여 기재한 것은 특별히 그러하다고 명시하지 않는 한 여기서 가리키는 어떠한 특허, 간행물 또는 그 밖의 정보도 본 발명에 대한 "선행 기술"이라고 자백하려는 의도가 아니다. 또한 본란의 의미를

선행 기술 검색을 수행하였다거나 37 C.F.R § 1.56(a)에 관련된 다른 정보가 없다고 해석하여서는 아니 된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 적어도 한 실시 형태는 QAP를 연속 생산하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0010] TAS, 물 및 알킬화제를 함유하는 반응물을 CSTR에 연속적으로 투입하는 단계;
- [0011] 상기 CSTR 속에 실질적으로 구별되는 제 1 상과 제 2 상의 두 액체 상이 형성되고, 이 때 제 2 상이 실질적으로 80%를 초과하는 QAP와 20% 미만의 물을 함유하고 제 1 상보다 밀도가 높으며, 제 1 상은 상기 반응 혼합물의 약 5 중량%를 초과하여 존재하고, 제 1 상이 실질적으로 TAS와 알킬화제를 함유하도록 상기 CSTR의 조건을 유지하는 단계;
- [0012] 상기 CSTR의 물 함량이 상기 CSTR에 연속 투입되는 반응물의 16%를 넘지 않도록 하는 단계; 및
- [0013] 실질적으로 상기 제 2 상 액체만을 상기 CSTR로부터 연속적으로 덜어내는 단계.
- [0014] 제 1항의 방법에서 TAS는 DMAEA, 모든 N,N-디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트, N,N-디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드 및 이들의 모든 조합 중에서 선택할 수 있다.
- [0015] 이 방법에 대한 한 가지 이상의 추가 실시 형태는 다음과 같다. 생산되는 QAP는 DMAEA·MCQ일 수 있다. 상기 알킬화 작용기는 염화메틸, 염화벤질, 염화세틸(cetyl chloride), 황산디메틸, 기타 통상적으로 알려진 모든 알킬화제 및 이들의 모든 조합물로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다. 상기 TAS는 상기 CSTR의 최상부를 통해서 상기 CSTR에 가할 수 있다. 상기 제 2 상은 상기 CSTR의 바닥을 통하여 상기 CSTR로부터 덜어낼 수 있다. 덜어낸 제 2 상 속의 잔류 TAS의 추가 반응은 이를 관류형 반응기(plug flow reactor) 속에서 반응시키기 및/또는 알킬화제를 추가로 가함으로써 촉진할 수 있다. 상기 알킬화제는 상기 제 2 상 액체를 기체류로 세척(purge)함으로써 제거할 수 있다. 상기 알킬화제는 탈거탑(stripping column)에 통과시킴으로써 제거할 수도 있다. 상기 알킬화제는 이를 탈거탑의 최상부에 통과시키고 이 탈거탑의 바닥에는 기체를 통과시켜 제거할 수도 있는데, 이 때 이 기체는 공기, 질소, 아르곤 및 이들의 모든 조합으로 이루어지는 목록에서 선택할 수 있다. 상기 CSTR 내부의 온도는 40~60℃ 사이로 유지할 수 있다. 상기 CSTR의 체류 시간은 30~120분 사이일 수 있다. 상기 CSTR 내부의 압력은 30~100 psi로 유지할 수 있다. 상기 제 1 상의 상기 제 2 상에 대한 비율은 1:1 내지 1:20으로 유지할 수 있다. 상기 제 2 상의 액체는 상기 CSTR 내부의 다른 위치보다 전단력이 유도하는 TAS와 QAP의 혼합이 상대적으로 약한 곳에서 상기 CSTR로부터 덜어낼 수 있다. 이 방법은 생산된 QAP에 BHT, 구리, MEHQ 및 이들의 조합물을 가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 생산된 QAP는 그 안에 TAS를 300 ppm 미만으로 함유할 수 있다. 이 방법은
- [0016] 상기 제 2 상 액체 속에 남아 있는 모든 TAS의 반응을 촉진하는 단계;
- [0017] 상기 알킬화제를 상기 제 2 상 액체에서 탈거(stripping)하는 단계;와
- [0018] 원하는 물리적 성질을 얻기 위하여 상기 제 2 상 액체에 물을 가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

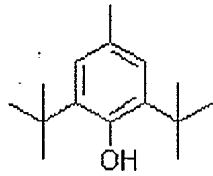
도면의 간단한 설명

- [0019] 이하 아래 그림을 구체적으로 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하는바, 여기서
- 도 1은 본 발명의 알킬화 반응을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 합성 반응에 사용되는 장치를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 용어의 정의
- [0021] 본 출원에서는 용어의 정의가 다음과 같다.
- [0022] "BHT"는 다음 화학식 1로 표시되는 분자를 의미한다:

[화학식 1]



[0023]

[0024]

"연속 공정(continuous process)"은 진행되는 화학 공정으로서 시약을 반응 조작에 지속적으로 투입하여 단속적으로(continually) 생성물을 생산하도록 불특정 기간 동안 반응을 연속적으로 운전할 수 있는 화학 공정을 의미한다.

[0025]

"CSTR"은 연속 교반조 반응기(continuously stirred tank reactor)를 의미한다.

[0026]

"DMAEA"는 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트를 의미한다.

[0027]

"DMAEA · MCQ"는 4급화(quaternized) N,N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트를 의미한다.

[0028]

"DMAEM"은 N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 의미한다.

[0029]

"DMAEM · MCQ"는 4급화 N,N-디알킬아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 의미한다.

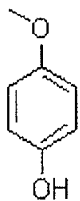
[0030]

"퍼센트" 또는 "%"는 달리 말하지 않는 한, 중량 백분율을 의미한다.

[0031]

"MEQH"는 다음 화학식 2로 표시되는 분자를 의미한다:

[화학식 2]



[0032]

[0033]

"TAS"는 삼급 아민 기질(tertiary amine substrate)을 의미한다.

[0034]

"QAP"는 사급 아민 생성물(quaternary amine product)을 의미한다.

[0035]

전술한 정의와 본 명세서의 다른 부분에서 전술하는 정의가 사전에서 흔히 쓰이는 (명시적 또는 암묵적) 의미나 본 명세서에서 인용으로 포함하는 문서에서 전술하는 의미와 부합하지 않는 경우에 본 출원과 특히 그 청구 범위 용어는 본 출원의 정의에 따라 해석하여야 한다는 것을 이해하여야 하며, 통용되는 정의, 사전의 정의, 인용으로 포함된 문서의 정의에 따라 해석하여서는 아니된다.

[0036]

상설(詳說 recital)

[0037]

본 발명의 적어도 한 실시 형태에서는 알킬화 반응을 이용하여 삼급 아민 기질로부터 알킬화 사급 아민염을 생산한다. 이 알킬화 반응은 알킬화제가 촉진한다. 적어도 한 실시 형태에서는 이 삼급 아민 기질(TAS)이 미국 특허 출원 1 2/468,585에서 열거하는 것 중에서 선택한 물질이다. 도 1에 나타내었듯이 적어도 한 실시 형태에서 이 삼급 아민 기질은 DMAEA이고 DMAEA는 염화메틸 알킬화제로 알킬화되어 QAP인 4급 아민염 DMAEA · MCQ를 형성한다. 적어도 한 실시 형태에서 상기 TAS는 DMAEM이고 DMAEM이 형성하는 QAP는 4급 아민염인 DMAEM · MCQ이다.

[0038]

본 발명 반응의 주요한 효용 중 하나는 최종 생성물 속 불순물을 억제하는 동시에 물은 있어도 되도록 하여 준다는 점이다. 상기 아미노아크릴레이트 기질은 반응성이 있기 때문에 생성물의 품질에 부정적인 영향을 줄 수 있을 만큼 충분히 많은 양의 불순물이 축적되는 속도로 가수분해, 중합 및 기타 반응 등의 부반응이 일어날 수 있다. 이러한 부반응을 물이 촉진하기 때문에 이러한 부반응을 예방하는 한 가지 방법은 반응을 무수 환경에서 진행하는 것이다. 그러나 이러한 방식은 DMAEA · MCQ와 DMAEM · MCQ 등의 QAP의 물리적 성질 때문에 곤란하게 된다. 구체적으로 이들 QAP는 바람직한 수준보다 용해도가 낮다. 이들은 용액의 약 80%를 넘게 차지할 수 없으며, 넘을 경우 용액이 운송 과정 중 찬 날씨에 노출되면 용액에서 석출되어 버린다. 용액에서 석출되면 이들

QAP를 저장, 운송과 펌프하기는 훨씬 더 어려워진다. 본 발명은 이러한 어려움을 회피할 수 있기 때문에 반응 생성물 내에 과도한 불순물 없이도 물이 존재할 수 있게끔 하여 준다.

- [0039] 적어도 한 실시 형태에서 상기 알킬화제는 염화메틸, 염화벤질, 염화세틸, 황산디메틸, 통상적으로 알려진 모든 기타 알킬화제 및 이들의 모든 조합물로 이루어지는 군에서 선택한다.
- [0040] 적어도 한 실시 형태에서 상기 삼급 아민 기질(TAS)은 DMAEA, 모든 N,N-디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 모든 N,N-디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드 및 이들의 모든 조합물로 이루어지는 군에서 선택한다.
- [0041] 도 2를 참조하면 전술한 알킬화된 사급 아민염 생성물(QAP)(1)을 연속적으로 생산하는 장치(10)가 나타나 있다. 이 장치(10)는 전체적으로 세 부분을 갖추고 있다: 반응 및 상분리부(11), 후가열부(21)(post-heat section), 탈거부(31)(stripping section). 시작 물질(TAS, 알킬화제, 물)은 공급원을 통하여 가한다.
- [0042] 반응부(11)에서는 TAS 공급원(6)을 통하여 TAS를 연속적으로 가한다. 알킬화제는 알킬화제 공급원(7)을 거쳐 반응부(11)로 가해지고 물은 물 공급원(8)을 통하여 가해진다. 시작 물질은 필요에 맞춰 CSTR(12)로 연속 투입된다.
- [0043] 상기 시작 물질이 CSTR(12) 내에서 반응하면서 두 액체상을 함유하는 환경이 형성된다. 이 중 가벼운 쪽 상(13)에서는 전술한 시약인 TAS와 알킬화제가 대부분을 차지한다. 이 중 밀한 쪽 상(14)에서는 농축 수용액 속의 QAP 생성물이 대부분을 차지한다.
- [0044] 적어도 한 실시 형태에서는 상기 CSTR(12) 내에 특정한 반응 조건을 부과함으로써 전술한 두 액체상의 환경을 이룰 수 있다. 상기 CSTR(12) 내의 압력은 30~100 psi로 유지된다. CSTR(12)의 온도는 40~60℃로 유지된다. 상기 시작 물질은 체류 시간이 30~120분 사이가 된다. 물은 CSTR(12)에 가하는 시작 물질의 약 10 내지 20 중량% 미만을 차지한다(이는 QAP가 궁극적으로 용해될 수준인 20%보다 훨씬 낮다). 몇몇 실시 형태에서는 물이 10 내지 16 중량%를 차지한다. 가벼운 쪽 상(13)의 밀한 쪽 상(14)에 대한 비율은 원하는 값, 예를 들어 1:4로 안정적으로 유지하는데, 이 비율은 교반 중인 CSTR의 아래 부위에서 시료 채취하여 측정할 수 있다.
- [0045] 전술한 조건은 생성물인 QAP가 쉽게 형성되고 불순물을 거의 함유하지 않도록 한다. 반응기에 가하는 소량의 물은 원하는 반응이 신속하게 일어나게 하고 상기 두 용액 상이 CSTR 내에서 형성되어 쉽게 분리되도록 촉진한다. 낮은 물 함량은 또한 원하지 않는 가수분해 부반응을 통하여 불필요한 불순물이 생산되는 속도를 늦추어 준다. 이 환경에서는 신속한 QAP 형성과 비교적 느린 속도의 불순물 형성될 수 있게 하는 결과, 불순물이 거의 없는 상대적으로 고순도인 QAP가 형성된다.
- [0046] 연속 반응이므로 시작 물질을 상기 CSTR(12)에 단속적으로 가하면서 생성물 함유 스트림을 지속적으로 상기 CSTR(12)로부터 떨어내게 된다. 본 발명의 신규한 측면은 상기 반응부가 반응 장치 겸 분리 장치로 기능한다는 점인데, 이 때문에 상기 밀한 쪽 상(14)만이 지속적으로 떨어지게 된다. 이렇게 하면 CSTR 속의 반응물 농도를 높게 유지하여 반응 속도를 최대화하면서 배출 스트림도 생성물이 풍부하고 반응물은 단지 소량으로 존재하게 된다. 적어도 한 실시 형태에서는 생성물 출구(15)가 실질적으로 상기 CSTR(12)의 바닥부에 위치하는데, 이러한 위치에 있으면 전술한 밀한 쪽 상만이 존재하도록 상기 CSTR을 운전할 수 있는 것을 이용할 수 있어 유리하다. 이는 반응기 바닥에는 전단력에 따라 유도되는 혼합이 적어서 상기 밀한 쪽 상 중 일부가 상기 가벼운 쪽 상으로부터 분리하여 바닥부에 가라앉기 때문이다.
- [0047] 적어도 한 실시 형태에서는 상기 CSTR(12)로부터 상기 밀한 쪽 상을 분리하고 떨어내는데 기타 또는 추가적 메커니즘을 이용할 수 있는데, 선택적으로는 상기 CSTR 바깥의 장치 및/또는 그에 부착된 장치를 이용한다. 여기에는 CSTR(12)의 바닥부에 있는 수직 스탠드파이프(vertical standpipe), 방해판(baffle), 위어(weir) 또는 밀도에 의하여 유도되는 상 분리를 할 시간을 제공하는 기타 메커니즘 및 이들의 모든 조합이 포함되지만 이에 한정되지는 않는다. 적어도 한 실시 형태에서는 시료 채취 장비(16, 17)가 상기 CSTR의 최상부 및/또는 바닥부에 위치하는데 이를 이용하여 상기 두 액체 상의 함량을 확인한다.
- [0048] 적어도 한 실시 형태에서는 상기 CSTR에 연속 투입하는 시작 물질이 물을 10~16 중량% 함유한다. 이러한 결정적인 물의 양은 CSTR 속에 전술한 원하는 두 액체 상이 형성되고 분리되는 것을 촉진하면서 생성물 속 원하지 않는 가수분해 부산물의 양을 최소화한다.
- [0049] CSTR(12)에서 떨어져 나온 뒤 상기 밀한 쪽 상은 후가열부(21)로 옮겨진다. 이 후가열부에서는 잔류량 수준의 미반응 TAS를 QAP로 전환한다. 적어도 한 실시 형태에서는 이 후가열부(21)가 관류형 반응기(22)(plug flow reactor)를 갖추고 있다. 적어도 한 실시 형태에서는 이 관류형 반응기(22)를 50~70℃의 온도 범위로

유지하고, 상기 밀한 쪽 상의 체류 시간을 0.5~1.5 시간으로 한다. 적어도 한 실시 형태에서는 알킬화제를 추가로 상기 후가열부(21)에 투입하여 남아 있는 TAS 모두와 반응하는데 충분한 양으로 알킬화제가 존재할 것을 더 확실히 한다.

[0050] 처리 후에 상기 후가열부(21)에서 나온 산물은 탈거부(31)로 옮겨진다. 여기서의 미반응 알킬화제가 남아 있으면 모두 탈거하여 생성물로 남아 있는 것은 전부 QAP인데 TAS가 실질적으로 전부 반응하였기 때문이다. 이 탈거부(31)는 하나 이상의 탱크를 갖추고 있는데, 예를 들어 탱크(32)는 기체 공급원(33)과 유체의 흐름으로 교신한다(in fluidic communication). 적어도 한 실시 형태에서는 이러한 유체 흐름의 교신이 액체-기체 동적 평형(kinetic equilibrium)이다. 상기 기체 공급원(33)은 기체가 생성물 위로 지나게 하여 생성물에 남아 있는 모든 알킬화제를 불순물 제거하거나(depurate)/덜어낸다. 적어도 한 실시 형태에서는 이 기체에 공기, 질소, 아르곤 또는 이들의 모든 조합이 포함되지만 이에 한정되는 것은 아니다. 적어도 한 실시 형태에서 이 기체는 대향류(對向流 countercurrent) 방식으로 생성물로 흘러간다.

[0051] 적어도 한 실시 형태에서 상기 탱크는 플래시 탱크 또는 플래시 드럼이다. 적어도 한 실시 형태에서는 상기 후가열부에서 나온 산물이 상기 탱크(32)로 옮겨지기 전에 플래시 탱크/플래시 드럼(35)으로 이동한다. 적어도 한 실시 형태에서는 기체 주입구(37)가 상기 플래시 탱크/플래시 드럼의 바닥에 자리잡는다. 바닥에 위치하면 주입구를 액체 속에 잠기게 할 수 있어 기체 세척(purge)을 촉진할 수 있다.

[0052] 적어도 한 실시 형태에서는 상기 탱크(32)가 탈거탑(stripping column)이다. 이 탈거탑은 충전제(packing), 칸막이(tray), 방해판, 위어 또는 이들의 조합과 같은 복수의 탑 내부 구조를 갖추고 있는데, 이 덕분에 증기-액체 접촉을 위한 계면 면적이 늘어난다.

[0053] 적어도 한 실시 형태에서는 생성물 주입구(34)가 상기 탱크(32)의 최상부에 자리잡는다. 적어도 한 실시 형태에서는 상기 탈거부(31)가 생성물 내 알킬화제의 양을 약 100 ppm 미만으로 저감한다. 고도로 순수한 QAP(1)가 생산된 뒤에는 추가로 물을 가하여 약 20 중량%의 물을 함유하는 QAP 용액을 얻는다(이 추가적인 물은 상기 후가열부 뒤에 그리고 상기 탈거부 도중 또는 전에 가한다). 적어도 한 실시 형태에서는 압력 배출 밸브(36)를 이용하여 상기 탈거부(31) 속의 탱크(32 또는 35)를 배기할 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법이 고품질의 QAP를 단속적으로 생산하는 것은 사실이지만 궁극적인 QAP 순도는 전술한 장치(10)에 투입하는 TAS의 품질에도 달려 있다. 불행하게도 몇몇 TAS, 특히 DMAEA는 보관 수명이 짧으며, 낮은 품질의 TAS(와 특히 DMAEA)로부터 생산된 QAP(및 특히 DMAEA·MCQ)는 QAP 품질의 저하를 낳는다는 것이 관찰되었다. 적어도 한 실시 형태에서는 QAP가 생산된 후 이 QAP 함유 용액에 안정화 첨가제를 가한다. 종래에는 MEHQ와 구리가 DMAEA 안정제로 사용되었다. 불행하게도 MEHQ는 QAP의 중합에 쓰이는 후속 공정 화학 물질과 상용성 문제가 있으며, 고가이고 구리와 원하지 않는 부반응을 일으키기 때문에 이상적인 첨가제가 아니다.

[0055] 적어도 한 실시 형태에서는 상기 부가되는 안정화 첨가제가 BHT이다. 적어도 한 실시 형태에서는 BHT를 구리와 조합한다. BHT는 MEHQ보다 덜 비싸며 후속 공정의 중합 반응 화학 물질과 상용성이 있고 구리와 반응하지 않는다. BHT를 이용하면 시간이 지나도 변질되지 않고 생산된 QAP가 물 함량이 높은 용액(20%) 속에서 있을 수 있다. 적어도 한 실시 형태에서는 QAP를 안정화하기 위하여 BHT, MEHQ와 구리를 함께 조합하여 사용한다.

[0056] [실시예]

[0057] 전술한 내용은 다음 실시예를 참조하면 더 잘 이해할 수 있는데, 이 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이지 발명의 범위를 제한하기 위함이 아니다.

[0058] 본 발명의 공정을 예시하고 비교 데이터를 얻기 위하여 예비 플랜트를 조립하였다. 전술한 공정의 장비를 이용하여 본 발명의 공정을 이어지는 실험에서 반복하여 수행하였다. 각 실험에서는 특정한 조건 집합을 적용하였으며 정상 상태(定常狀態 steady state) 조건에 이르기에는 충분한 긴 시간 동안 운전하였다. 최종 생성물을 채취하는 것에 더하여 공정 중 시료도 CSTR 내에 설치된 딥튜브(dip-tube)를 이용하여 CSTR의 저부에서 채취하였는데, 이는 어떠한 시간에서라도 반응기 저부의 반응 혼합물의 물리적 상태를 관찰할 수 있게 하기 위함이었다.

[0059] 최종 생성물에 대하여 불순물로서 아크릴산(AA), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA)와 N,N-디메틸아미노에탄올(DMAE)을 분석하였다. 최종 생성물 내 아크릴산 불순물의 농도는 전체 공정의 경과에서 아크릴산 에스테르의 가수분해 정도를 가리키는 척도로 흔히 측정된다. 또한 최종 생성물에 존재하는 TAS의 총량을 가리키는 전체 아민 불순물(DMAEA+DMAE)도 측정하였다. 이 아민 불순물은 주로 CSTR에서 또는 공정의 반응부에서 생성되는데, 이 불순물은 가수분해성 부반응으로부터 생기며, 이 부반응은 궁극적으로 원하는 사급화 반응에 대한 반응성이 없는 DMAEA와 DMAE의 염을 형성한다. 본 발명자들은 이 총 아민량(DMAEA와 DMAE)이 최종 생성물 품질의

중요한 척도라는 점을 발견하였는데, 이 아민 불순물은 최종 생성물로 하여금 처리와 보관 과정에서 중합에 대하여 불안정하게 만들기 때문이다.

[0060] 표 1에 나타내었듯이 대조군 실험 운전인 1번과 4번에서는 잔류 아크릴산과 사급화 되지 않은 아민 불순물이 허용할 수 없는 높은 수준으로 나왔다. 반면에 운전 11번에서는 아크릴산 불순물의 양이 낮으면서도 최종 생성물 내 사급화 되지 않은 아민 불순물의 양이 극히 낮게 나왔다. 실험 운전 9번과 10B번에서는 최종 생성물내 아크릴산과 사급화 되지 않은 아민 불순물의 양이 비교적 낮게 나왔지만 불순물의 양이 실험 운전 11번보다는 많았다.

표 1

| 실험 운전 번호 | CSTR 작동 조건(50℃/60 psi 하에서) | | | 최종 생성물 불순물(ppm) | |
|----------------|----------------------------|------------------|--------|-----------------|------------|
| | 체류 시간(분) | 가한 물의 양 (중량%) | 물리적 상태 | 아크릴산 | DMAE+DMAEA |
| 1 | 60 | 20 | 단일 상 | 3,230 | 5,600 |
| 4 | 50 | 17 | 단일 상 | 1,848 | 3,240 |
| 11 | 75 | 13.3 | 두 개의 상 | 770 | 300 미만 |
| 9 | 60 | 15.5 | 두 개의 상 | 930 | 1669 |
| 10B | 75 | 15.5 | 두 개의 상 | 883 | 1447 |

[0062] 본 발명을 여러 다른 형태로 구현할 수 있지만, 본 명세서에서는 본 발명의 구체적이고 바람직한 실시 형태를 도면에서 제시하고 상세하게 기술한다. 본 명세서 개시 내용은 본 발명의 원리를 예시한 것이지만 본 발명을 도시한 해당 특정 실시 형태로 한정하기 위한 의도가 아니다. 본 명세서에서 언급하는 모든 특허, 특허 출원, 과학 논문과 기타 모든 참고 문헌은 그 전문이 여기서 인용으로 포함된다. 나아가 본 발명은 본 명세서에서 기술하고 본 명세서에서 포함되는 다양한 실시 형태들 전부 또는 그 일부의 모든 가능한 조합도 망라하고 있다.

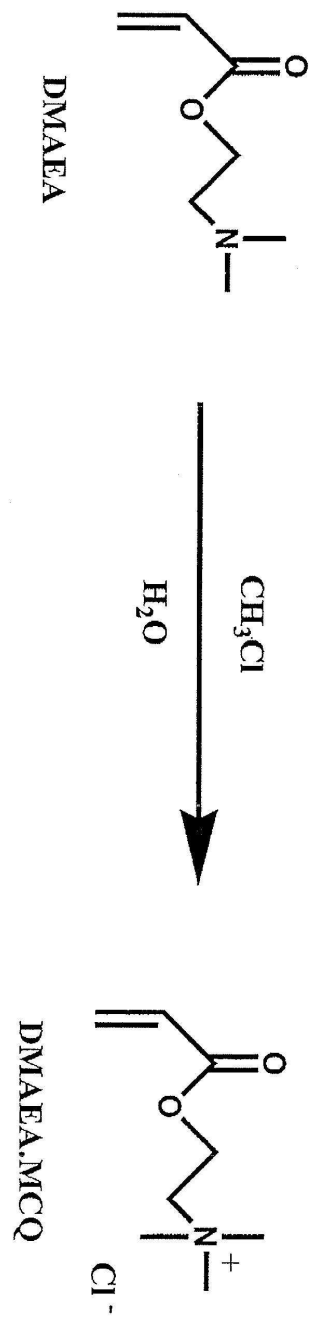
[0063] 전술한 내용은 예시를 한 것일 뿐 모든 것을 망라하였다는 의미가 아니다. 본 명세서 기술 내용은 이 분야의 평균적 기술자에게 많은 변형예와 대안예를 시사할 수 있다. 이러한 모든 대안예와 변형예도 청구 범위에 포함된다는 것을 밝혀두는데, 여기서 청구 범위의 "포함하는"이란 용어는 "포괄하지만, 그에 한정되지는 않는"이란 의미이다. 당업자라면 본 명세서에서 기술하는 구체적인 실시 형태에 대한 다른 균등물을 인식할 수도 있을 것인데, 이러한 균등물 역시 청구 범위에 포함됨을 밝혀 둔다.

[0064] 본 명세서에서 개시하는 모든 범위와 파라미터는 그 안에 포함되는 하위의 범위 모두와 그 각각 및 끝점 사이의 모든 숫자를 망라하는 것으로 이해하여야 한다. 예를 들어 "1 내지 10"이라고 쓰인 범위는 최소값 1과 최대값 10 사이(및 최대최소값을 포함하는) 하위 범위 모두와 그 각각을 포함하는 것으로 간주하여야 한다. 즉 최소값 1과 그보다 큰 값으로 시작하거나(예를 들어 1 내지 6.1) 최대값 10 또는 그보다 작은 값으로 끝나는(예를 들어 2.3 내지 9.4, 3 내지 8, 4 내지 7) 모든 하위 범위 및 마지막으로 이 범위 안에 들어 있는 각각의 숫자 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10이다.

[0065] 이로써 본 발명의 바람직한 실시 형태와 대안적인 실시 형태에 대한 기술을 마친다. 당업자라면 본 명세서에서 기술하는 구체적인 실시 형태에 대한 다른 균등물을 인식할 수도 있을 것인데, 이러한 균등물도 첨부하는 청구 범위에 포함됨을 밝혀 둔다.

도면

도면1



도면2

