



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월09일
(11) 등록번호 10-0907146
(24) 등록일자 2009년07월02일

(51) Int. Cl.

C07D 201/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7002816
(22) 출원일자 2002년08월23일
 심사청구일자 2007년08월16일
(85) 번역문제출일자 2004년02월26일
(65) 공개번호 10-2004-0029050
(43) 공개일자 2004년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/NL2002/000559
(87) 국제공개번호 WO 2003/018550
 국제공개일자 2003년03월06일
(30) 우선권주장
 01203217.3 2001년08월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US5496941 A

DD202870 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 성선영

(54) 제자리에 제조된 알칼리 아미노 카프로에이트를 사용하여 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 회수하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 (i) 카프로락탐, (ii) 불순물, 및 (iii) 물을 포함하는 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 연속적으로 회수하는 방법에 관한 것으로서,

카프로락탐 kg 당 알칼리 수산화물 100 mmol 이하의 양으로, 수성 카프로락탐 생성물에 알칼리 수산화물을 첨가시키는 단계;

첨가된 알칼리 수산화물의 적어도 일부를 반응시킴으로써 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시켜, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 수득하는 단계; 및

감압하에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 증류시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(30) 우선권주장

01203215.7 2001년08월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

01203214.0 2001년08월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 카프로락탐, (ii) 불순물, 및 (iii) 물을 포함하는, 베크만 전위반응으로 수득된 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 연속적으로 회수하는 방법으로서,

(a) 카프로락탐 kg 당 알칼리 수산화물 20 mmol 미만의 양으로, 수성 카프로락탐 생성물에 알칼리 수산화물을 첨가시키는 단계;

(b) 첨가된 알칼리 수산화물의 50 몰% 이상을 반응시킴으로써 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시켜, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 수득하는 단계; 및

(c) 감압하에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 증류시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방법은 상기 증류 단계 이전에, 첨가된 알칼리 수산화물의 75 몰% 이상을 반응시켜 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 첨가된 알칼리 수산화물의 체류 시간은 30분 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

알칼리 수산화물이 첨가되는 수성 카프로락탐 생성물은 15 중량% 이상의 카프로락탐과 3 중량% 이상의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 95 중량% 이상의 카프로락탐을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 2 중량% 미만의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법은 상기 첨가 단계 이후 및 상기 증류 단계 이전에 하나 이상의 단계로 수성 카프로락탐 생성물을 정제하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 하나 이상의 단계는 증발에 의해 수성 카프로락탐 생성물로부터 물을 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 증류 단계는 100 내지 200 °C의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 증류 단계는 10 kPa 미만의 압력에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 증류 단계는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물로부터 저비점의 불순물을 분리시키는 단계; 및/또는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물로부터 고비점의 불순물을 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 증류 단계는 고비점의 불순물을 함유하는 카프로락탐 생성물을 하부 생성물로서 잔류시키면서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐으로부터 저비점의 불순물을 상부 생성물로서 분리시키는 제1 단계; 및 하부 생성물로부터 고비점의 불순물을 분리시키고 상부 생성물로서 카프로락탐을 회수하는 제2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법은

(a) 수성 카프로락탐 생성물의 스트림에 알칼리 수산화물을 첨가시키는 단계; 및

(b) 감압하에서 증류가 실행되는 증류 구역에 카프로에이트가 풍부한 생성물의 스트림을 공급하는 단계를 포함하며,

상기 알칼리 수산화물은, 스트림 내의 첨가된 알칼리 수산화물의 체류 시간이 30분 이상 선택되는 지점에서 스트림에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 알칼리 수산화물은 수성 카프로락탐 생성물에 연속적으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

삭제

명세서

<1>

본 발명은 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 회수하는 방법에 관한 것이다.

<2>

카프로락탐 생성은 종종 수성 카프로락탐 생성물의 제조 단계와 상기 수성 카프로락탐 생성물의 정제 단계를 포함한다. 상기 정제 단계는 저비점의 유기 화합물 및/또는 고비점의 유기 화합물을 분리하기 위해서 감압하에서의 증류 단계를 포함할 수 있다. 상기 증류 단계는 염기의 존재하에서 실행할 수 있다고 공지되어 있다. 염기

로서, 나트륨 수산화물을 일반적으로 사용하며, 예를 들어 US-A-4,457,807, US-A-5,496,941, US-A-3,893,324, 및 US-A-3,792,045를 참조한다. 중류 단계가 실행되는 중류 컬럼내에 수산화물이 유입되는 경우, 카프로락탐의 올리고머화 및/또는 중합체화는 종종 중류 장치의 오염을 야기하기 때문에 불리하게 발생될 수 있다. DD-A-202870에서는 알칼리 수산화물 대신에 알칼리 아미노 카프로에이트를 사용하여 중합체화 발생을 감소시켜 결과적으로 중류 장치의 오염 발생을 줄인다는 것을 개시하고 있다. DD-A-202870의 방법에서, 37.4 중량%의 알칼리 아미노 카프로에이트를 포함하는 용액은 80 °C의 온도에서 10 시간 동안 카프로락탐 원료와 상응하는 알칼리 수산화물을 반응시킴으로써 분리 반응 용기내에서 제조된다. 반응이 완료된 후, 상기 알칼리 아미노 카프로에이트-함유 용액을 중류가 실행된 이후에 정제될 수성 카프로락탐 생성물에 도입한다.

- <3> DD-A-202870에 따른 방법에서는, 알칼리 아미노 카프로에이트의 제조에 별도의 단계가 사용된다. 상기는 특히 상기 방법이 연속적으로 실행되는 경우에 불리하다.
- <4> 본 발명의 목적은 알칼리 아미노 카프로에이트의 제조를 위해 추가의 단계가 불필요한 방법을 제공하여 해결하는 것이다.
- <5> 상기 목적은 (i) 카프로락탐, (ii) 불순물, 및 (iii) 물을 포함하는 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 연속적으로 회수하는 방법을 제공함으로써 본 발명에 따라 달성되며, 상기 방법은
- <6> - 카프로락탐 kg 당 알칼리 수산화물 100 mmol 이하의 양으로, 수성 카프로락탐 생성물에 알칼리 수산화물을 첨가시키는 단계;
- <7> - 첨가된 알칼리 수산화물의 적어도 일부를 반응시킴으로써 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시켜, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 수득하는 단계; 및
- <8> - 감압하에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키는 단계를 포함한다.
- <9> 본 발명에 의해 알칼리 아미노 카프로에이트가 제자리에서 형성되는 간단한 방법이 제공된다.
- <10> 본 발명에 의하면, 첨가된 알칼리 수산화물의 적어도 일부를 반응시킴으로써 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키기 이전에 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시킨다. 바람직하게, 첨가된 알칼리 수산화물의 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 75 몰% 이상, 특히 85 몰% 이상, 보다 특히 90 몰% 이상, 가장 바람직하게는 실제로 모두를 반응시킴으로써 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키기 이전에 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시킨다. 중류 구역에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하는 단계 및 상기 중류 구역내에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키는 단계를 포함하는 방법에서, 상기는 첨가된 알칼리 수산화물의 적어도 일부, 바람직하게는 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 75 몰% 이상, 특히 85 몰% 이상, 보다 특히 90 몰% 이상, 가장 바람직하게는 실제로 모두를 반응시킴으로써, 중류 구역으로 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하기 이전에 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시키는 것으로 이해된다. 상기 반응의 전환의 증가는 감압하에서 중류 중에 올리고머화/중합체화 정도를 감소시키는 잇점을 가진다.
- <11> 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성시키기 위해 첨가된 알칼리 수산화물의 반응은 적합한 체류 시간을 적용시킴으로써 실행될 수 있으며, 상기 체류 시간은 수성 카프로락탐 생성물내 온도와 농도에 따라 달라진다. 적합한 체류 시간은 당업에 통상의 지식을 가진 자에 의해서 결정될 수 있다. 일반적으로, 상기 체류 시간은 30 분 이상, 바람직하게는 60 분 이상이다. 본 명세서에서 사용되는 체류 시간은 수성 카프로락탐 생성물에 알칼리 수산화물의 첨가와 중류 시작 사이의 기간을 나타낸다. 중류 구역에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하는 단계와 상기 중류 구역에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키는 단계를 포함하는 방법에서, 상기는 체류 시간이 수성 카프로락탐 생성물에 알칼리 수산화물의 첨가와 중류 구역에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물의 공급 사이의 기간을 나타내는 것으로 이해한다.
- <12> 유리하게, 상기 방법은 감압하에서 상기 첨가 단계 이후에 및 중류 단계 이전에 하나 이상의 단계로 수성 카프로락탐 생성물을 정제하는 것을 포함한다. 바람직하게, 상기 하나 이상의 단계는 증발에 의한 물의 분리 단계를 포함한다.
- <13> 유리하게, 상기 수성 카프로락탐 생성물은 방법에 존재할 완충 탱크(buffer tank)에 첨가하고, 알칼리 수산화물은 완충 탱크에 또는 완충 탱크에 수성 카프로락탐 생성물을 공급하기 이전에 수성 카프로락탐 생성물에 첨가한다. 상기는 체류 시간이 증가되는 잇점을 가진다.
- <14> 상기 수성 카프로락탐 생성물은 (i) 카프로락탐, (ii) 불순물, 및 (iii) 물을 포함한다. 일반적으로, 상기 수성 카프로락탐 생성물은 15 중량% 내지 99.9 중량%의 카프로락탐, 특히 50 중량% 이상의 카프로락탐, 보다 특히

75 중량% 이상의 카프로락탐을 포함한다. 바람직하게, 상기 수성 카프로락탐 생성물은 3 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상의 물을 포함한다. 일반적으로 카프로락탐 생성물내 물과 카프로락탐의 총 양은 95 중량% 이상, 특히 97 중량% 이상, 보다 특히 98 중량% 이상이 바람직하다. 상기 백분율은 수성 카프로락탐 생성물의 중량에 대해 제공된다. 상기 불순물은 특정 유기 불순물, 예를 들어 (카프로락탐보다 더 낮은 끓는점을 가지는) 저비점의 유기 불순물 및/또는 (카프로락탐보다 더 높은 끓는점을 가지는) 고비점의 유기 불순물일 것이다.

- <15> 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 카프로락탐을 포함한다. 일반적으로, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 (카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물의 중량에 대해서) 95 중량% 내지 99.9 중량%의 카프로락탐, 특히 97 중량% 이상의 카프로락탐, 보다 특히 98 중량% 이상의 카프로락탐을 포함한다.
- <16> 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 물을 포함할 것이다. 바람직하게, 상기 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 (카프로에이트가 풍부한 카프로락탐의 중량에 대해서) 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 3 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만, 보다 특히 1 중량% 미만의 물을 포함한다. 적은 양의 물은 종류 중에 감압이 생성되고 유지되는데 더 용이하다는 잇점을 가진다.
- <17> 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 수성 카프로락탐 생성물보다 (카프로락탐 kg당 알칼리 아미노 카프로에이트의 물로 나타내는) 더 높은 농도의 알칼리 아미노 카프로에이트를 가진다. 바람직하게, 종류 구역내로 유입되는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물내 알칼리 수산화물 및 알칼리 아미노 카프로에이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 50 몰% 이상의 염기, 보다 바람직하게는 75 몰% 이상, 특히 85 몰% 이상, 보다 특히 90 몰% 이상, 가장 바람직하게는 실제로 상기 염기 모두가 알칼리 아미노 카프로에이트로서 존재한다. 알칼리 아미노 카프로에이트의 상대량의 증가는 올리고머화/종합체화의 발생을 줄이는 잇점을 가진다.
- <18> 본 명세서에서 사용한 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물에 대해서 언급된 모든 농도는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 종류시키기 이전에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물내 농도를 나타내는 것이다. 종류 구역에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하는 단계 및 상기 종류 구역내 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 종류시키는 단계를 포함하는 방법에서, 상기에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물에 대해 언급하는 모든 농도는 종류 구역으로 유입되는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물내 농도를 나타내는 것으로 이해한다.
- <19> 구체예에서, 상기 방법은 (i) 카프로락탐, (ii) 불순물, 및 (iii) 물을 포함하는 수성 카프로락탐 생성물로부터 카프로락탐을 연속적으로 회수하는 방법이며, 상기 방법은:
- <20> 수성 카프로락탐 생성물 스트림에 알칼리 수산화물을 연속적으로 첨가시키는 단계;
- <21> 첨가된 알칼리 수산화물의 적어도 일부를 반응시켜 알칼리 아미노 카프로에이트를 형성하여 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물 스트림을 수득하는 단계;
- <22> 종류 구역에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물 스트림을 연속적으로 공급하는 단계; 및
- <23> 상기 종류 구역에서, 감압하에서 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 종류시키는 단계를 포함한다.
- <24> 상기 구체예에서, 알칼리 수산화물은 적합한 특정 시점에서 수성 카프로락탐 생성물의 스트림에 첨가될 수 있다. 적합한 시점은 수성 카프로락탐 스트림 내의 첨가된 알칼리 수산화물의 체류 시간이 종류 구역에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하기 이전에 반응이 실행하기에 충분할 만큼 길도록 선택되는 지점을 포함한다. 상기 체류 시간은 일반적으로 스트림 내의 조건, 예를 들면 조성과 온도에 따라 달라진다.
- <25> 본 발명에 의하면, 100 mmol 이하의 알칼리 수산화물이 카프로락탐 kg 당 첨가된다. 카프로락탐 kg 당 50 mmol 미만의 알칼리 수산화물, 예를 들어 카프로락탐 kg 당 20 mmol 미만으로 첨가될 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 방법은 카프로락탐 kg 당 0.05 mmol 내지 10 mmol, 바람직하게는 kg 당 0.05 mmol 내지 5.0 mmol, 보다 바람직하게는 kg 당 0.10 mmol 내지 4.5 mmol, 특히 kg 당 0.15 mmol 내지 3.0 mmol, 보다 특히 kg 당 0.20 mmol 내지 2.0 mmol, 가장 바람직하게는 카프로락탐 kg 당 1.0 mmol 미만의 알칼리 수산화물을 포함한다. 바람직한 상한값 이하로 첨가된 알칼리 수산화물의 양을 감소시키는 것은 PAN 수가 감소되는 잇점을 가진다. 상기의 바람직한 하한값 이상으로 첨가된 알칼리 수산화물의 양을 증가시키는 것은 예를 들면 종류 중에 카프로락탐 산화의 결과로부터의 질적으로 목적하지 않은 변동의 발생이 감소되는 잇점을 가진다.
- <26> 바람직한 구체예에서, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 카프로락탐 kg 당 5 meq.(5 밀리 당량) 미만의 알칼리도를 가지는 알칼리 카프로락탐 생성물이다. 상기는 정제된 카프로락탐은 높은 질, 특히 낮은 PAN 수

((ISO 8660; 1998)개정 초판인 ISO DIS 8660-플라스틱-카프로락탐의 과망간산염 지수 측정-분광광도계 방법에 따라 측정함)를 가지도록 수득된다. 또한, (ISO 7059-산업적 용도의 카프로락탐-290 nm 광장에서의 흡광도 측정에 따라 측정함) 흡광에 대한 낮은 값이 수득된다.

<27> 본 명세서에서 사용한 알칼리도는 하기와 같은 수학식 1로, (15 중량%의 카프로락탐을 함유하는 용액을 수득하기 위해서 pH=5.7의 물로 알칼리 카프로락탐 생성물을 희석한 후에) pH 5.7로 0.01 N HCl 용액으로 적정하여 측정되는, 25 °C의 온도에서의 알칼리도를 나타낸다:

수학식 1

$$\text{알칼리도} = \frac{v \times t}{a \times 0.15} \times 1000$$

<28>

(상기 수학식 1에서, v= 첨가된 HCl 용액의 ml, t=HCl 용액의 몰(0.01), a= 시료의 중량(g))

<30> 바람직하게, 상기 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물의 알칼리도는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물 kg 당 4.5 meq. 미만, 보다 바람직하게는 kg 당 4.0 meq. 미만, 특히 kg 당 3.0 meq. 미만, 보다 특히 kg 당 2.0 meq. 미만, 가장 바람직하게는 kg 당 1.0 meq. 미만이다. 상기는 PAN 수를 추가로 감소시킨다.

<31> 바람직하게, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물의 알칼리도는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물 kg 당 0.05 meq. 이상, 보다 바람직하게는 kg 당 0.10 meq. 이상, 특히 kg 당 0.15 meq. 이상이다. 상기 값 이상으로 알칼리도를 증가시키면 안정성, 예를 들어 목적하지 않은 질적 변동의 발생에 대한 민감성을 개선시킨다.

<32> 본 명세서에서 사용한 것과 같이, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물내 알칼리도와 농도에 대해서 언급되는 값은 중류 단계 이전에 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물의 값을 나타낸다. 중류 구역으로 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 공급하는 단계 및 상기 중류 구역내 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 중류시키는 단계를 포함하는 방법에서, 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물에 대한 알칼리도로 언급되는 모든 값은 중류 구역내로 유입되는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물내의 농도를 나타낸다.

<33> 본 발명의 가능한 구체예에서, 알칼리 수산화물이 첨가되는 수성 카프로락탐 생성물은 카프로락탐 kg 당 0 meq. 내지 5 meq.의 산도를 가지며, 중성이거나, 또는 카프로락탐 kg 당 0 meq. 내지 5 meq.의 알칼리도를 가진다. 상기 구체예에서, 바람직한 알칼리도를 가지는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물은 단지 매우 소량의 알칼리 수산화물을 사용하여 제조될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 것과 같이, 산도는 하기의 수학식 2로, (15 중량%의 카프로락탐을 함유하는 용액을 수득하기 위해 pH=5.7의 물로 알칼리 카프로락탐 생성물을 희석한 후) pH 5.7로 0.01 N NaOH 용액을 가지고 적정함으로써 측정되는, 25 °C의 온도에서의 산도를 나타낸다.

수학식 2

$$\text{산도} = \frac{v \times t}{a \times 0.15} \times 1000$$

<34>

(상기 수학식 2에서, v= 첨가된 NaOH 용액의 ml, t=NaOH 용액의 몰(0.01), a= 시료의 중량(g))

<35> 바람직하게, 알칼리 수산화물이 첨가되는 수성 카프로락탐 생성물은 중성이거나 또는 카프로락탐 kg 당 0 meq. 내지 5 meq.의 알칼리도를 가진다. 바람직하게, 첨가된 알칼리 수산화물의 양은 카프로락탐 생성물이 덜 산성이거나 더 알칼리성인 경우에 감소된다.

<36> 바람직하게, 알칼리 수산화물은 나트륨 수산화물 및 칼륨 수산화물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게, 알칼리 수산화물은 나트륨 수산화물이다.

<37> 수성 카프로락탐 생성물은 다양한 방법으로 수득될 것이다. 시클로헥사논 옥심의 베크만 전위반응(Beckmann rearrangement)은 황산 또는 발연황산(oleum)의 존재하에 실시되어 베크만 전위반응 혼합물이 형성된다. 염기, 바람직하게 암모니아는 베크만 전위반응 혼합물에 첨가될 것이며, 결과적으로 중성의 베크만 전위반응 혼합물이 생성될 것이다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 카프로락탐 생성물의 제조는 (a) 유기 용매로 추출함으로써 중성화된 베크만 전위반응 혼합물로부터 유기 용매와 카프로락탐을 포함하는 유기 생성물을 회수하는 단계, (b) 물로 추출하거나 또는 물의 존재하에 유기 용매를 증발시킴에 의해서 상기 유기 생성물로부터 수성 카프로락탐 생성물을 회수하는 단계를 포함한다. 유기 생성물로부터의 이의 회수 이후에, 수성 카프로락탐 생성물은 수소

화 촉매의 존재하에서 수소화되는 것이 바람직하다. 물의 존재하에서 유기 용매의 증발에 의해 유기 생성물로부터 수성 카프로락탐 생성물이 회수되는 과정에서, 유기 생성물은 상기 증발 이전에 알칼리 수성 용액 또는 물로 세척되는 것이 바람직하다. 물로 추출함으로써 유기 생성물로부터 수성 카프로락탐 생성물을 회수하는 과정에서, 상기 수성 카프로락탐 생성물은 수소화 이전에 이온 교환제로 처리되는 것이 바람직하다. 바람직하게, 상기 알칼리 수산화물은 수소화 단계 이후에 수성 카프로락탐 생성물에 첨가된다.

<39> 종류는 적합한 특정 종류 구역, 예를 들어 종류 컬럼에서 실행될 것이다. 상기 종류는 감압하에서 실행된다. 바람직하게 종류는 50 kPa 미만, 보다 바람직하게는 20 kPa 미만, 특히 10 kPa 미만의 압력하에서 실행된다. 바람직하게, 온도는 100 °C 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 110 °C 내지 180 °C이다. 상기 온도는 종류가 실행되는 종류 컬럼에서 하부의 온도를 나타낸다. 일반적으로, 종류 단계는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물로부터 (카프로락탐보다 더 낮은 끓는점을 가지는) 저비점의 유기 불순물을 분리시키는 단계 및/또는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물로부터 (카프로락탐보다 더 높은 끓는점을 가지는) 고비점의 유기 불순물을 분리시키는 단계를 포함한다. 바람직하게, 상기 종류 단계는 고비점의 불순물을 함유하는 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물을 하부 생성물로서 잔류시키면서, 알칼리 카프로에이트가 풍부한 카프로락탐 생성물로부터 저비점의 불순물을 상부 생성물로서 분리시키는 제1 단계; 및 하부 생성물로부터 고비점의 불순물을 분리시키고 상부 생성물로서 정제된 카프로락탐을 회수하는 제2 단계를 포함한다.

<40> 바람직하게, 상기 카프로락탐은 ε -카프로락탐이다.

<41> 본 발명은 하기의 실시예를 참고하여 설명할 것이지만, 이에 제한되지는 않는다.

비교 실험 및 실시예 I

<43> 순수한 ε -카프로락탐의 제조에 대한 연속적 방법에서, 카프로락탐 생성물 스트림은 발연황산의 존재하에서 시클로헥사논 옥심의 베크만 전위반응에 의해서 연속적으로 제조되며, 상기 베크만 전위반응 혼합물을 암모니아로 중성화시키고, 추출 기술에 의해 중성화된 베크만 전위반응으로부터 카프로락탐을 분리한다. 상기 스트림은 이온 교환제로의 정제, 수소화 및 제1 탈수 단계들을 포함하는 일련의 정제 단계들을 실행한다. 수성 카프로락탐 생성물의 생성된 스트림은 약 85 중량%의 카프로락탐, 약 15 중량%의 물, 및 불순물을 포함한다. 상기 스트림은 일련의 증발기에서 탈수되며, 상기 증발기들내 온도는 80 °C 내지 125 °C로 다양하다. 증발기내의 총 체류 시간은 (증발기들 사이의 연결된 관내에 체류 시간을 포함해서) 3 시간이다. 결과로서, 카프로락탐 생성물은 약 0.5 중량%의 물을 함유하는 것으로 수득된다. 일련의 증발기를 떠나는 카프로락탐 생성물의 스트림은 감압하에서 두 단계로 중류된다. 제1 단계에서, 저비점의 불순물과 물이 175 °C의 (하부) 온도와 5.2 kPa의 압력에서 증류 컬럼내에서 분리되고, 상기 체류 시간은 수 분이다. 제2 단계에서, 고비점의 불순물이 133 °C의 (하부) 온도와 1.2 kPa의 압력에서 증류 컬럼내에서 분리되고, 상기 체류 시간은 1 시간이다.

<44> 현재, 당업에 통상의 지식을 가진 자는 감압하에서 종류의 제1 종류 컬럼에 상기 스트림을 공급하기 이전에 나트륨 아미노 카프로에이트의 충분한 형성을 이룰수 있도록 수성 카프로락탐 생성물의 스트림에 수산화 나트륨이 첨가될 수 있는 지점을 결정하는 방법을 보여준다.

<45> 제1 실험에서(NaOH 수용액 15 중량%)(비교 실험) 일련의 증발기들을 떠나는 스트림에 연속적으로 첨가하였다. 카프로락탐 1 kg 당 NaOH 5 mmol을 첨가하였다. 제1 종류 컬럼에 유입되기 직전에 스트림의 분석으로 (예를 들어 적정에 의한) 상기 스트림이 여전히 상당한 양의 NaOH를 함유한다는 것을 밝혔다. 제2 종류 단계의 종류 잔류물에서, 8.7 중량%의 고형물(중합체화 생성물)이 발견되었다.

<46> 제2 실험(실시예 1)에서, 동일한 양의 NaOH가 수성 카프로락탐 스트림에 첨가되며, 상기는 일련의 (15 중량%의 물을 함유하는) 증발기에 공급된다. 제1 종류 컬럼에 유입되는 스트림에서 첨가된 NaOH의 90 중량% 이상은 나트륨 아미노 카프로에이트에 반응한 것으로 나타난다. 감압하에서 제2 종류 단계의 잔류물에는 올리고며 또는 중합체가 발견되지 않았다. 요구되는 특성에 부합되는 정제된 카프로락탐이 수득된다.

<47> 상기 실시예(제2 실험)는 분리 장치내에서 알칼리 아미노 카프로에이트를 제조하지 않고도 중합체화를 피할 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 II-IX

<49> 실시예 I을 반복하였고, 약 85 중량%의 카프로락탐, 약 15 중량%의 물 및 불순물을 함유하는 수성 카프로락탐 생성물의 스트림에 나트륨 수산화물을 첨가하였고, 상기 스트림은 하기의 특성을 가진다(PAN=2.6, E₂₉₀=0.32, VB=0.44 meq/kg, 알칼리도=0.02 meq/ke). 첨가된 NaOH의 양은 다양하다(표 1 참조). 증류 이후에 수득된 카

프로락탐의 특성은 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	첨가된 NaOH /kg 카프로락탐.	알칼리도 공급률 제 1 종류 (175 °C) 단계	PAN	E_{290}	VB	알칼리도
Nr.	mmol NaOH /kg 카프로락탐.	meq OH-/kg			meq OH-/kg	meq OH-/kg
II	4.80	4.83	3.71	0.14	0.16	0.012
III	2.90	2.92	3.60	0.13	0.14	0.015
IV	1.25	1.29	3.54	0.13	0.11	0.017
V	0.90	0.95	2.88	0.11	0.12	0.013
VI	0.75	0.78	2.89	0.12	0.18	0.012
VII	0.60	0.65	2.59	0.12	0.12	0.011
VIII	0.50	0.55	1.15	0.06	0.11	0.024
IX	0.30	0.32	1.26	0.07	0.17	0.023

<50>

주어진 특성은 하기와 같이 측정하였다:

<52> PAN: ISO 8660; 1988의 개정 초판인, ISO DIS 8660-플라스틱-카프로락탐의 과망간산염 지수의 측정-분광광도계 방법,

<53> E_{290} : ISO 7059-산업용 카프로락탐-290 nm 과장에서의 흡광도 측정,

<54> 휘발성 염기(VB): ISO 8661-산업용 카프로락탐 - 휘발성 염기 함량의 측정-종류 이후 적정법.

<55> 알칼리도: 0.01 몰 염산 수용액으로 pH 5.73으로 적정.

<56> 상기 실시예들은 첨가된 NaOH의 양이 감소한다면, 카프로락탐의 다른 특성을 손상시키지 않으면서 PAN 수가 감소되는 것을 보여준다. 또한, 첨가된 NaOH의 양이 감소되면서 흡광이 감소된다.