

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07D 323/06

(45) 공고일자 2000년12월15일

(11) 등록번호 10-0274285

(24) 등록일자 2000년09월08일

(21) 출원번호	10-1993-0010028	(65) 공개번호	특 1994-0005606
(22) 출원일자	1993년06월04일	(43) 공개일자	1994년03월21일
(30) 우선권주장	P42 18 735.4 1992년06월06일 독일(DE)		
(73) 특허권자	웁스트 악티엔게젤샤프트 벡커, 바인 독일 데-65926 프랑크푸르트 암 마인		
(72) 발명자	칼-프리드리히유크 독일연방공화국 데-6200 비스바덴 슈니테르베크 7 헬무트슈라프 독일연방공화국 데-6233 켈크하임/타우누스 쉘 짐바허 호프 20 지그베르트리트너 독일연방공화국 데-6082 뢰르펠덴 코른블루멘베크 5		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 이수형

#### (54) 순수한 트리옥산의 제조방법

#### 요약

연속상 또는 준연속상 결정화 방법에 의해 순수한 트리옥산을 제조하는 방법에 있어서, 알칼리성 유기 화합물이 첨가되면 120시간 이상의 조작 시간 후에도 플록이 나타나지 않는다. 이 결과로, 결정화 단위의 차단이 방지되어, 문제없이 공정을 수행할 수 있다.

#### 명세서

[발명의 명칭]

순수한 트리옥산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칼리성 유기 화합물이 첨가되는 결정화 방법에 의해 순수한 트리옥산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

선행 기술에 따르면, 다수의 단계가 트리옥산 제조시 사용된다. 이와 같이, 트리옥산은 산성 촉매, 예를 들면, 2 내지 25% 무기산의 존재하에서[참조: DE-B 1 543 390] 또는 산성 이온 교환제의 존재하에서[참조: DE-C 1 135 491] 30 내지 70%의 포름알데히드 수용액을 가열한 다음, 증류에 의해 반응 혼합물로부터 제거함으로써 제조한다. 이 방법은 반응기에 부착된 칼럼[참조: US-A 2 304 080]에서 또는 독립된 칼럼[참조: GB-B 1 012 372]에서 수행한다. 트리옥산이 풍부한 증류물을 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 벤젠 또는 톨루엔으로 추출한 다음[참조: DE-B 1 668 867], 추출물을 중화시키고 증류에 의해 정제한다[참조: DE-B 1 543 815].

앞에서 언급한 추출은 물로부터 트리옥산을 분리하기 위해 필수적인 한편, 증류에 의한 정제는 트리옥산 합성 동안 형성된 부산물, 예를 들어, 포름알데히드, 메탄올, 포름산, 메틸 포르메이트, 메틸알, 디옥시 메틸렌 디메틸 에테르 및 기타 부산물을 제거하여 중합성 트리옥산을 수득하기 위해서 필요하다.

또한, 물 또는 에틸렌 글리콜의 존재하의 추출 증류에 의한 트리옥산중의 불순물의 제거를 성취함이 공지되어 있다[참조: US-A 3 281 336].

불순물을 제거하기 위해, 개방 시스템에서 액체 트리옥산을 결정화시키고 공기 또는 불활성 기체를, 가능하게는 승압하에서 결정화된 트리옥산 위로 이동시킬 수 있다[참조: DE-A 2 885 710]. 그러나, 공기를 통과시킴으로써 과산화물과 같은 새로운 불순물이 트리옥산내에 형성될 수 있다.

또한, 상기 과정에 의해서는 주로 저비점 불순물만이 제거된다. 또한 중합을 방해할 수 있는 고비점 성분은 생성물중에 상당한 양으로 여전히 잔류한다. 트리옥산의 높은 승화 압력은 또한 물질의 손실이 일어난다는 점에서 상기 방법에 불리한 영향을 미친다.

문헌[DE-A 3 508 668]에 다단계 결정화에 의해 중합성 트리옥산을 고순도로 제조하는 방법이 기술되어 있다. 본 발명에 이르러, 트리옥산 함량이 95%를 초과할 경우, 수시간의 조작 또는 결정화 사이클 후에, 전체 결정화 장치를 차단할 정도로 심각한 플록의 형성이 발생할 수 있다는 것을 밝혀 내었다.

따라서, 본 발명의 목적은 한편으로는 중합성 트리옥산을 고순도로 생성하고 다른 한편으로는 플록의 형성을 방지하는 트리옥산의 결정화 방법을 수득하는 것이다.

따라서 본 발명은 결정화 동안 트리옥산 혼합물에 알칼리성 유기 화합물을 첨가함을 특징으로 하여, 트리옥산 혼합물의 결정화에 의해 고도로 순수한 트리옥산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 트리옥산 중합을 방해하는 알칼리성 유기 화합물의 첨가에도 불구하고, 수득된 순수한 트리옥산이 중합성이고 고분자량의 중합체를 이들로부터 양 이온 중합에 의해 제조할 수 있다는 것은 놀라운 일이다.

트리옥산의 결정화는 문헌에 공지된 다양한 방법에 의해 다양한 유형의 결정 화제에 의해 수행할 수 있다. 결정화가 결정화물로부터 첨가된 성분들을 동시에 제거하는 세척 또는 발오(sweating) 조작에 상응하는 단계를 하나 이상 수반하는 것은 필수적이다. 연속 배치식 및 반연속 결정화 방법이 본 발명에 따른 방법에 적합하다. 문헌[EP-B 0 105 524]에 기술된 바와 같은 연속 결정화 방법 및 문헌[DE-A 3 508 668]에 기술되고 본원에 참조로 인용된 반연속 결정화 방법이 특히 적합하다. 사용하는 트리옥산의 순도 및 가능하게는 사용하는 장치에 따라서, 결정화는 하나 또는 그 이상의 단계로 수행할 수 있다.

결정화 단계 및 트리옥산의 순도가 특정 수준에 도달되는 장치 섹션에서, 공정에 첨가되는 알칼리성 유기 성분을 첨가하는 것이 필수적이다. 이는 일반적으로 95 내지 99.9중량%, 바람직하게는 98 내지 99.9중량 및 특히 99.3 내지 99.9중량% 범위내이다.

본 발명의 방법에 적합한 알칼리성 유기 성분은 아민이다. 트리옥산과 비교하여 비점이 훨씬 더 높은 3급 아민이 바람직하다. 트리에탄올아민, 트리프로필아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸에탄올아민 및 이들의 혼합물, 특히 트리에탄올아민을 특별히 언급할 수 있다.

첨가되는 아민의 양은 일반적으로 순수한 트리옥산에 대하여 500 내지 5ppm이고, 100 내지 5ppm, 특히 25 내지 5ppm의 농도 범위가 바람직하다.

사용된 아민은 결정화 공정 동안 플록의 형성을 방지한다. 이들은 더 이상 분석적으로 탐지되지 않을 정도로 공정의 정제 단계(발오, 세척)에서 다시 제거되므로 순수한 트리옥산의 중합성은 손상되지 않는다.

#### [실시에]

실시에 2와 3 및 비교 실시예는 하기 방법에 따라서 수행한다:

온도 프로그래머를 포함하는 항온기가 재킷에 부착되어 있는, 질소로 불활성화된 무수 관상 결정화기[참조: Winnacker-kuchler, Chemische Technologie(Chemical Technology), 4th Ed., Volume 6 (1982) p. 148]에, 94% 순도의 용융된 트리옥산(추가로 물, 포름알데히드, 메탄올 및 앞에서 기술한 추가의 부산물을 함유함)을 초기에 도입하고 결정화에 의해 정제한다. 이를 수행하기 위해, 생성물을 30분 동안 50℃로 냉각시키고 액체 분획을 배출시킨다. 순도가 95%를 초과하는, 장치에 잔류하는 결정을 용융시키고 추가로 유사한 결정화 공정에 적용시킨다. 일반적으로, 상기 두 단계에서 이런 방식으로 정제된 94% 순수한 트리옥산의 순도는 99.9%를 초과하므로 통상적 의미의 중합에 적합하다.

#### 1. (비교 실시예)

이 과정은 24시간 동안 연속적으로 수행한다. 이후에, 용융된 트리옥산에서 중합체 플록이 나타나는, 이는 매우 용적이 커서 출구 밸브 및 결정화 장치중 살수 장치를 차단한다. 플록의 총량은 트리옥산을 기준으로 약 1중량%이다.

#### 2. 제2 결정화 단계에서 트리에탄올아민 첨가(트리옥산에 대해 20ppm)

트리옥산에 대해 20ppm의 트리에탄올아민을 연속 공정에서 트리옥산 함량이 95%를 초과하는 결정화 단계에 첨가할 경우, 120시간의 실험 기간 동안 플록은 나타나지 않는다.

#### 3. 제2 결정화 단계에서 트리에탄올아민 첨가 (트리옥산에 대해 100ppm)

트리에탄올아민의 양은 실시예 2에 비교하여 100ppm으로 증가시킨다. 플록의 형성은 120시간의 실험 기간 동안 나타나지 않는다.

실험 1 내지 3으로부터 수득한 고도로 순수한 트리옥산은 플록으로부터 임의로 여과하고(비교 실험 1) 각각의 경우에 3.4중량%의 디옥솔란과 혼합한다. 밀폐된 알루미늄 튜브에서, 단량체 혼합물을 액체욕에서 80℃로 온도조절하고 사이클로 헥산으로 희석한 BF<sub>3</sub> 에테레이트를 주사 시린지를 사용하여 3개의 샘플에 가한다. 단량체 및 개시제를 진탕에 의해 균일하게 혼합한다. 중합이 개시되기 전까지의 유도기 이외에, 중합체의 수율 및 특정 중합체의 용융 지수를 측정한다.

결과는 하기 표에 기재한다.

BF<sub>3</sub> 에테레이트  $\triangle$ BF<sub>3</sub> 13ppm의 존재하에 80℃에서 튜브내 트리옥산의 중합(결정화에 의한 정제후)

실시에	결정화 동안 아민 첨가	유도기 (초)	용융 지수 MFI DIN 53735	수율 %	아민 함량 ppm
1. 비교	-	53	2.6	95	-
2.	+ 20 ppm	52	2.8	94	<5
3.	+ 100 ppm	55	2.4	93	<5

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

결정화 동안 트리옥산 혼합물에 알칼리성 유기 화합물을 첨가함을 특징으로 하여, 트리옥산 혼합물의 결정화에 의해 고순도의 트리옥산을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 결정화가 세척 또는 발오 조작에 상응하는 공정 단계를 하나 이상 수반하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 결정화를 하나 이상의 단계로 수행하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 사용된 유기 알칼리성 화합물이 트리옥산에 비해 비점이 훨씬 높은 3급 아민인 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 트리에탄올아민, 트리프로필아민, 메틸디에탄올아민, 디메틸에탄올아민 및 이들의 혼합물을 사용하는 방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 트리에탄올아민을 사용하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 알칼리성 유기 화합물을 결정화 단계에 또는 트리옥산의 순도가 95 내지 99.9중량%인 장치 섹션에 첨가하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 트리옥산의 순도가 99.3 내지 99.9중량%인 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 아민 함량이 순수한 트리옥산에 대하여 5 내지 500ppm인 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 아민 함량이 5 내지 25ppm인 방법.