(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0104330
(43) 공개일자 2007년10월25일

(51) Int. Cl.
C07C 69/54(2006.01) *C07C 67/03*(2006.01)
C07C 67/08(2006.01) *C07C 213/06*(2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008067
(22) 출원일자 2007년04월09일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2005/002508
국제출원일자 2005년10월11일
(87) 국제공개번호 WO 2006/040470
국제공개일자 2006년04월20일
(30) 우선권주장
0410734 2004년10월12일 프랑스(FR)

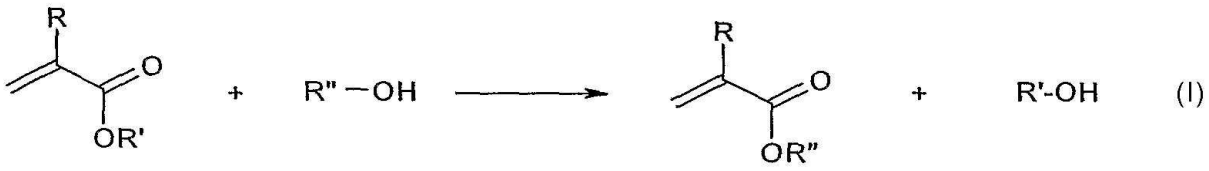
(71) 출원인
아르케마 프랑스
프랑스 92800 뿌또 꾸르 미쉘레 4/8
(72) 발명자
리온델, 알랑
프랑스 에프-57600 포바흐 뤼 내셔날레 74
장다름, 장-필립
프랑스 에프-57500 세인트 아볼드 빠흑 두 타이롤 1
헙스트, 질
프랑스 에프-54000 낸시 뤼 드 라 소스 25
(74) 대리인
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물의 제조방법

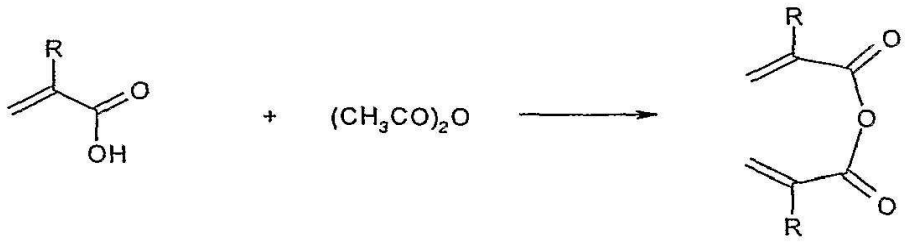
(57) 요 약

본 발명은 적어도 하나의 촉매의 존재하에 바람직하게 작용하는 반응식 (I) 또는 반응식 (II)의 아크릴산으로부터 (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 반응기(R2) 속에서의 반응은 이 반응에 관여하게 될 시약들의 사전 탈수를 위해 설계된 제 1 반응기(R1)에 의해 제공되는 일정 평형 치환에 의해 수행된다:



(I)

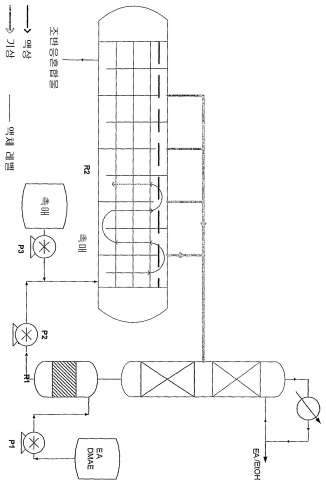
(식 중, R은 H 또는 Me이고, R'는 알킬이며, R"는 알킬기가 질소 원자와 함께 5- 또는 6-원 헤테로사이클을 형성할 수 있고 또한 1개 또는 수개의 알킬 치환체를 담지할 수 있는 디알킬아미노에 의해 치환된 에틸 또는 알킬이거나, 또는 R'는 H이고, R"는 알킬이며, 알코올 R"-OH는 1차 혹은 2차 알코올임);



(II)

(식 중, R'는 H 또는 Me임).

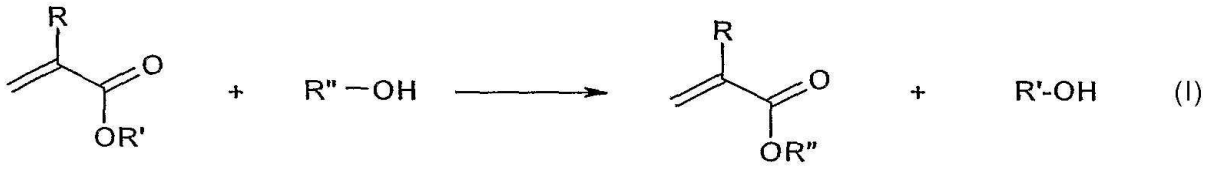
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

반응에 관여하게 될 시약들의 사전 탈수를 위해 의도된 제 1 반응기(R1)가 장착된 연속 평형 이동 반응기(R2) 속에서 반응이 수행되고, 바람직하게는 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 작용하는 이하의 반응식 (I)에 의한 에스테르 교환에 의해 또는 반응식 (II)에 의한 아크릴산으로부터의 에스테르화에 의해 (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물을 제조하는 방법:

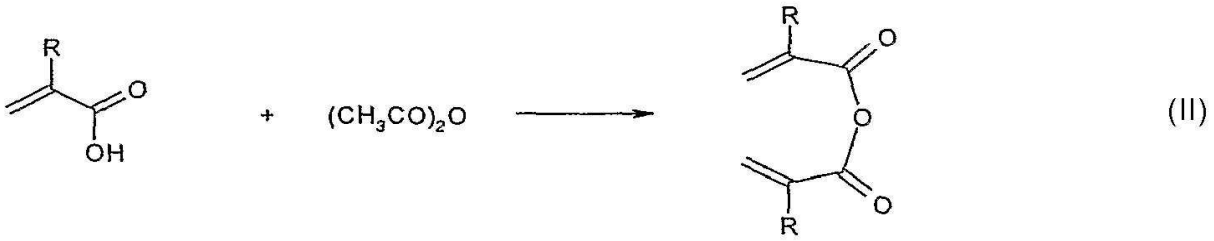


(식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

R'는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내며, R"는 알킬기 부분이 직쇄 또는 분지쇄인 동시에 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하거나 이들이 부착되는 질소원자와 함께 포화, 불포화 혹은 부분 불포화된 5 또는 6원의 헤테로사이클을 형성하고 또한 알킬(C1 내지 C4), 하이드록시 또는 옥소로부터 선택된 1개 이상의 치환체를 가질 수 있는 디알킬아미노기에 의해 치환된 에틸기 또는 탄소 원자 4 내지 40개를 함유하는 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내거나; 또는

R'는 수소원자를 나타내고, R"는 탄소 원자 4 내지 8개를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며;

알코올 R"-OH는 1차 또는 2차 알코올인 것으로 이해할 수 있음);



(식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄).

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반응이 에스테르 교환 반응일 경우, 상기 촉매는 테트라알킬 티타네이트류로부터 선택되고, 상기 반응이 에스테르화 반응일 경우, 상기 촉매는 산류로부터 선택되고, (메타)아크릴산 무수물의 제조에 관여하는 경우, 촉매의 도입은 필수적이지 않은 것이 판명될 수 있거나, 또는 상기 촉매는 적어도 하나의 카복시기 작용기를 지닌 음이온성 유기 화합물의 금속염으로부터 선택되는 것인 (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물의 제조 방법.

청구항 3

반응에 관여하게 될 시약들의 사전 탈수를 위해 의도된 제 1 반응기(R1)가 장착된 연속 평형 이동 반응기(R2) 속에서 반응이 수행되고, 테트라알킬 티타네이트를 포함하는 적어도 하나의 촉매의 존재하에 디메틸아미노에탄올에 의한 에틸 아크릴레이트의 연속적인 에스테르 교환에 의해 디메틸아미노에틸 아크릴레이트를 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기(R2)는 수평 배플-격자 관형상 교환기를 포함하는 플러그-플로 반응기 타입(plug-flow reactor type)의 반응기인 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기(R2)는 상부에 위치된 2 내지 14개의 배플을 포함하여, 3 내지 15개의 반응기를 직렬로 형성하는 것인 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 반응기(R2)는 상부에 위치된 8개의 배플을 포함하여, 9개의 구획부(compartment)를 형성하는 것인 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 조반응 혼합물(crude reaction mixture)이 반응기(R2)의 최종 구획부의 레벨에서 중력에 의해 배출되는 방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 기체상 생성물 또는 부산물을 배출하는 장치가 각 구획부의 상부에 위치되어 있는 것인 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 에틸 아크릴레이트와 에탄올 사이에 형성된 공비혼합물의 제거를 위한 시스템이 반응기(R2)의 각 구획부의 상부 레벨에 배치되어 있는 것인 방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르 교환인 경우, 사용된 촉매는 에틸 티타네이트인 방법.

청구항 11

공비혼합물을 제거하기 위해 의도된 탑(column)이 장착된 반응기(R1);

각 구획부의 상부에서 배출을 위한 장치들이 장착된 수평-격자 관형 반응기인 반응기(R2); 및

상기 반응기(R1)에 시약을 도입하기 위한 펌프(P1), 상기 반응기(R2)에 시약을 도입하기 위한 펌프(P2) 그리고 상기 반응기(R2)에 촉매를 도입하기 위한 펌프(P3)를 포함하는, 제 1항에 의한 방법을 수행하기 위한 장치.

청구항 12

수평 배플-격자 관형상 교환기를 포함하는 플러그-플로 반응기이고, 각 구획부가 단일의 완벽하게 교반되는 반응기와 대비될 수 있고, 각 구획부가 상부에 기체상 생산물 또는 부산물을 배출하기 위한 장치를 포함하고 있는, 제 1항에 의한 방법을 수행하기 위한 반응기(R2).

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 연속 평형 이동 반응기 속에서 연속적인 방법으로 (메타)아크릴산으로부터의 에스테르화에 의해 혹은 에스테르 교환에 의해 (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 유럽 특허 출원 EP 960877호에서는, 에스테르 교환 촉매로서 테트라알킬 티타네이트의 존재하에 그리고 적어도 하나의 중합 개시제의 존재하에 디알킬아미노알킬 (메타)아크릴레이트의 연속 제법이 개시되어 있다. 이 반응은 90 내지 120℃에서 수행되고, 이어서, 조반응 혼합물(crude reaction mixture)이 감압하에 제 1 증류탑(distillation column)으로 보내진다. 수행된 증류에 의해 예정된 에스테르와 라이트(light) 생성물을 포함하고 촉매가 실질적으로 함유되지 않은 유출물(flow)을 수득할 수 있다. 이 유출물은 감압하에 제 2 증류탑으로 보내지고, 여기에서 중합 억제제/억제제들뿐만 아니라 예정된 에스테르와 흔적량의 라이트 생성물을 포함하는 다른 유출물이 수집된다. 또, 제 3 증류탑에서 감압하에 정류가 수행되고, 여기에서 예정된 에스테르가 단리

된다.

<3> 프랑스 특허출원 FR 2389070호에서는, 적어도 하나의 에스테르 교환 촉매의 존재 하에 디메틸아미노에탄올과 에틸 아크릴레이트의 반응에 의한 디메틸아미노에틸 아크릴레이트의 연속 제법이 기재되어 있다. 이 반응은 테트라알킬 티타네이트의 존재 하 그리고 적어도 하나의 중합 억제제의 존재 하에 수행된다. 또, 이 반응은 바람직하게는 직렬로 설치된 수개의 관형상 플러그-플로 반응기(tubular plug-flow reactor)에서 수행된다. 형성된 공비 에틸 아크릴레이트-에탄올 혼합물은 그 반응 중에 각 피스톤 반응기로부터 연속해서 배출된다. 반응의 체류 시간은 2 내지 6시간이다. 그러나, 다수의 관형상 피스톤 반응기가 직렬로 배치되어 이루어진 설비는 장비량의 증가로 인해 산업적인 관점에서 제한을 갖는다.

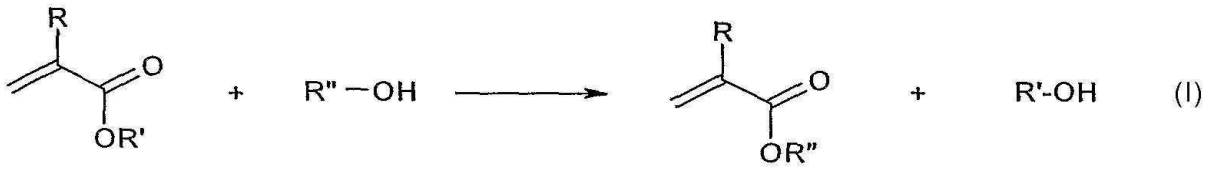
<4> 독일 특허출원 DE 10127938호에서는, 촉매의 존재 하에 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 에스테르화에 의한 디알킬아미노에틸 (메타)아크릴레이트류의 제법이 기재되어 있으며, 여기서 반응영역에서의 반응 혼합물의 체류 시간은 1.5 내지 3시간이다.

<5> 독일 특허 출원 DE 10127939호에는, 촉매의 존재 하에 알코올과의 에스테르 교환에 의한 (메타)아크릴산 에스테르의 제법이 기재되어 있다. 알코올은 특히 디알킬아미노에탄올일 수 있다. 또, 제조된 디알킬아미노에틸 (메타)아크릴레이트류는 양호한 순도를 갖는다.

<6> 이상의 점을 고려하면, (메타)아크릴산 에스테르 또는 무수물의 제조를 위한 반응의 산업적인 수행은 결과적으로 1종 이상의 촉매의 사용이나 적어도 1종의 중합 억제제의 존재, 공비 혼합물의 형성 및/또는 형성된 다수의 부산물로 되어 간편하지 않고; 이들 물질은 모두 반응의 상이한 스테이지를 방해하지 않을 필요가 있고, 다른 한편으로는 반응의 평형을 이동시키고 또한 에스테르 혹은 예정된 생성물을 단리시키기 위해 분리해야만 한다. 게다가, 촉매의 불활성화의 방지를 확보하는 것이 필수이다. 지금까지, 수많은 경우의 밸런스 반응(balanced reaction)에 있어서, 다수의 관형상 반응기를 사용하는 것이 통상적이었다. 그러나, 이러한 유형의 설비는 중간에 반응생성물 혹은 부산물의 배출을 허용하지 않았다. 어떤 경우, 이것은 수득된 생성물과 초기 시약 간의 기생반응(parasitic reaction)을 초래할 수 있었다. 예를 들어 미국 특허 제 5,216,179호 공보에는, 아크롤레인이 촉매 매질 중에서 초기의 글리세롤과 반응하는 것을 나타내고 있다. 연속적인 관형상 반응기는 파이프구조에 의해 구성되어 있고, 이 구조에서는, 반응 혼합물이 순환하고, 시약이 반응기 입구로부터 출구로 감에 따라 생성물로 점진적으로 전환되어, 반응기의 입구와 출구 사이에 농도 구배가 확립되고 있다. 따라서, 수율을 하락시키는 바람직하지 않은 반응이 일어날 수 있는 경우 반응 부산물 혹은 심지어 예정된 생성물을 중간에 배출하는 것이 특히 유리할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명의 주제인 (메타)아크릴산으로부터의 에스테르화에 의해 또는 에스테르 교환에 의해 (메타)아크릴산 에스테르류 또는 무수물을 제조하는 방법은 이하의 반응식 (I) 또는 반응식 (II)에 의해 수행될 수 있고, 반응에 관여하게 될 시약들의 사전 탈수를 위해 의도된 제 1 반응기(R1)가 장착된 연속 평형 이동 반응기(R2) 속에서 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 바람직하게 작용하는 것으로 판명되었다:



<8>

<9> (식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

<10> R'는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내며, R"는 알킬기 부분이 직쇄 또는 분지쇄인 동시에 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하거나 이들이 부착되는 질소원자와 함께 포화, 불포화 혹은 부분 불포화된 5 또는 6원의 헤테로사이클을 형성하고 또한 알킬(C1 내지 C4), 하이드록시 또는 옥소로부터 선택된 1개 이상의 치환체를 가질 수 있는 디알킬아미노기에 의해 치환된 에틸기 또는 탄소 원자 4 내지 40개를 함유하는 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기를 나타내거나; 또는

<11> R'는 수소원자를 나타내고, R'는 탄소 원자 4 내지 8개를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며;

<12> 알코올 R"-OH는 1차 또는 2차 알코올인 것으로 이해할 수 있음);



(II)

<13>

<14> (식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄).

<15> (메타)아크릴산 에스테르를 제조하는 반응이 에스테르 교환 반응인 경우, 촉매는 테트라알킬 티타네이트류로부터 선택되는 것이 유리하다. 또, (메타)아크릴산 에스테르를 제조하는 반응이 에스테르화 반응인 경우, 촉매는 예를 들어 황산 등과 같은 산류로부터 선택되는 것이 유리하다. (메타)아크릴산 무수물의 제조와 관련된 경우, 촉매의 도입은 필수적이지 않은 것이 판명될 수 있지만, 그럼에도 불구하고, 예를 들어, 크롬, 아연, 구리, 나트륨 혹은 칼슘 아세테이트류 혹은 아세틸아세토네이트류 등의 적어도 하나의 카복실 작용기를 지닌 음이온성 유기 화합물의 금속염의 존재 하에 작용시키는 것도 가능하다.

<16> 본 발명에 의하면, 에스테르화 혹은 에스테르 교환 반응 등의 밸런스 반응, 또는 (메타)아크릴산 무수물로의 전환 반응의 특히 개선된 결과는 수평 배플-격자 관형상 교환기(horizontal baffle-grid tubular exchanger)를 포함하는 플러그-플로 반응기 타입의 반응기(R2) 속에서 작용시킴으로써 수득될 수 있고, 상기 반응기에서 각 구획부(compartment)는 단일의 완벽하게 교반되는 반응기와 대비될 수 있고, 각 구획부는 그 상부에 기체상 생성물 혹은 부산물을 배출시켜 평형을 이동시키는 것이 가능한 장치를 포함하는 것이 제시되어 있다.

<17> 어떤 경우에는, 반응기(R2)의 구획부들의 상부에서 기체상 생성물의 배출은 시약과 반응생성물/생성물들의 비점이 매우 다른 밸런스 반응의 경우 반응생성물의 배출에도 적용될 수 있는 것을 이해할 수 있다.

<18> 본 발명에 의하면, 각 구획부의 상부에서 배출된 생성물은 이들이 도입되는 증류탑에서 처리된다.

<19> 또한, 예를 들어 테트라알킬 티타네이트와 같은 사용된 촉매가 시약에 포함된 흔적량의 물에 대해서 극히 민감한 것으로 판명되어 이들 조건하에서 불활성인 경우, 본 발명에 따르면, 촉매의 도입단계 전에 놓인 사전 탈수 반응기(R1)를 장착한 관형상 반응기(R2)로 구성된 설비에서 반응이 수행되면 이러한 결점을 극복할 수 있는 것을 제시하고 있다.

<20> 이 설비도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것을 알 수 있다.

<21> 본 발명의 바람직한 형태에 의하면, 에스테르 교환 반응과 관련될 경우, 사용된 촉매는 유리하게는 에틸 티타네이트로부터, 임의로 디메틸아미노에탄올(DMAE) 중의 시판 용액과 같은 사용하기 간편한 용액(ready-to-use solution)의 형태 또는 이소프로필 티타네이트와 같은 기타 티타네이트류와의 혼합물의 형태로 선택된다. 사용하기 간편한 촉매를 이용할 경우, 그 사용량은 DMAE의 몰당 5×10^{-4} 내지 5×10^{-3} 몰, 바람직하게는 DMAE의 몰당 5×10^{-3} 내지 2×10^{-2} 몰로 다양하다.

<22> 에스테르화, 에스테르 교환 또는 연속 평형 이동 반응기 속에서의 아크릴산 무수물의 제조를 위한 방법의 수행은 (메타)아크릴산 알코올 및/또는 아세트산 무수물 시약의 양호한 변환을 얻는 것이 가능하고, 따라서, 정제 단계용의 증류탑의 치수를 감축시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 방법에 의하면 반응기에서의 체류 시간을 제한하는 것이 가능하고, 그 결과 종래 공지된 방법보다 적은 반응 체적에서 반응시킬 수 있다. 특히, 체류 시간은 완벽하게 교반되는 동일 치수의 반응기에 비해서 2.5로 분할될 수 있는 것이 제시되어 있다.

<23> 사용된 반응기는 도 1에 표시되어 있다.

<24> 도 1에 있어서:

<25> (R1)은 (메타)아크릴산 에스테르 또는 (메타)아크릴산, 및 알코올 혹은 아세트산 무수물 혼합물이 각각 도입되는 반응기를 나타낸다. 반응기(R1)에는 라이트 에스테르와 라이트 알코올 사이의 공비 혼합물 또는 라이트 에스테르와 물 사이에 형성된 공비혼합물(에스테르 교환), 또는 헤비(heavy) 알코올과 물 사이에 형성된 공비혼합물(에스테르화), 또는 아세트산(무수물의 합성의 경우)을 제거하기 위해 의도된 탑이 장착되어 있다. 따라서,

시약의 완전한 탈수를 행하는 것이 가능하다. 중합 억제제도 이 반응기에 도입된다.

<26> (R2)는 반응 혼합물이 반응기(R1)의 출구로부터 조절용 펌프(P2)를 통해 반송되는 수평 배플-격자 관형상 교환기를 나타낸다. 반응기(R2)도 조절용 펌프(P3)를 통해 촉매를 입수한다. 반응기(R2)에 있어서, 각 배플의 상부 부분은 개별의 반응기가 후속으로 직렬로 놓인 것과 대비될 수 있다. 유리하게는, 반응기는 상부에 위치된 2 내지 14개의 배플을 포함할 수 있고, 이와 같이 해서, 3 내지 15개의 반응기가 직렬로 배치된 것과 견줄 수 있다. 일반적으로 8개의 배플(따라서 9개의 구획부)을 포함하는 반응기(R2)는 특히 효과적이다. 각 구획부의 상부 레벨에서 시스템에는 (메타)아크릴산 에스테르와 라이트 알코올 사이에 형성된 공비혼합물, 물/헤비 알코올 공비혼합물 또는 아세트산 등의 생성물 혹은 부산물의 처리용의 탑이 연통을 위해 배열되어 있다.

<27> 반응기(R1) 및 (R2)는 100 내지 160℃의 온도까지, 바람직하게는 140℃에 가까운 온도로 가열된다. 이와 같이 해서, 최초 반응기에서 최종 반응기까지의 반응기(R2)에서, 온도는 80 내지 130℃ 사이에서 변화한다.

<28> (P1), (P2) 및 (P3)은 조절용 펌프를 나타낸다.

<29> 펌프(P1)에 의해, 반응기(R1) 속으로 시약을 도입하고 그들의 도입 유량을 조절하는 것이 가능하다. 유리하게는, 반응기(R1)는 그의 용량의 ½ 내지 ¾, 바람직하게는 그의 용량의 ¾까지 채워진다.

<30> 펌프(P2)는 반응기(R1)로부터 반응기(R2) 속으로 시약의 도입을 확실하게 하여 반응기(R1)의 레벨을 그의 용량의 ¾까지 조정하는 것이 가능하다.

<31> 펌프(P3)는 촉매를 반응기(R2) 속으로 도입하는 것이 가능하다. 따라서, 촉매는 결코 아크릴산 에스테르 및 알코올 시약과 접촉하지 않게 되어, 흔적량의 물을 미리 제거하지 않아도 된다.

<32> 조반응 혼합물은 관형상 반응기(R2)의 최종 구획부의 레벨에서 중력에 의해 배출될 수 있고, 또, 통상의 방법에 따라 정제될 수 있다.

<33> 각 구획부의 상부에 배출용의 장치가 장착된 반응기(R1), (R2), 및 펌프(P1), (P2), (P3)를 포함하는 장치도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 이해될 수 있다. 또, 반응기(R2)도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 이해될 수 있다.

<34> 반응은 설비가 기류(stream)상태로 된 후 수행된다. 체류 시간은 설비가 기류상태로 된 후 결정된다. 반응기(R2)에 있어서의 체류 시간은 3시간이다. 2회의 체류 시간 후, 장치가 가동된다. 설비의 가동이 개시된 후, 체류 시간의 2 또는 3회의 반복이 유리하게 일어난다. 유리하게는 가동은 800 내지 1015 mbar, 바람직하게는 900 내지 1000 mbar의 감압하에 일어난다.

<35> 본 발명의 의한 방법은 용이하게 산업화되는 이점을 갖는다. 반응기의 체류 시간을 제한하는 것이 가능하고, 그 결과, 종래 공지된 방법보다 적은 반응 체적에서 가동될 수 있다. 특히, 체류 시간은 완벽하게 교반되는 동일 치수의 반응기에 비해서 2.5로 분할될 수 있는 것으로 판명되었다.

<36> 최종적으로, 연속 평형 이동 반응기에서의 (메타)아크릴산 에스테르 에스테르 교환 방법의 수행은 예를 들어 디메틸아미노에탄올 등의 알코올인 시약의 양호한 전환을 얻을 수 있고, 따라서, 정제 단계에서 증류탑의 치수를 감소시킬 수 있다. 또, 양호한 선택률도 얻어진다.

<37> 중합 억제제는 통상 사용되며 본 발명의 분자를 변경하지 않는 억제제로부터 선택될 수 있다. 특히, 페노티아진(PTZ), 테트라메틸-4-하이드록시-1-피페리디닐옥시(4-HO-TEMPO)(에스테르화또는 에스테르 교환의 경우), 테트라부틸카테콜, 2-오르토디터부틸파라크레졸(BHT: 2-orthoditertbutylparacresol), 하이드로퀴논 메틸에테르(HQME), 하이드로퀴논 및/또는 그의 혼합물이 이용된다. 중합 억제제는 펌프(P1)에 의해 반응기(R1) 속으로 시약의 혼합물과 함께 도입된다. 유리하게는 중합 억제제 100 내지 5000 ppm이 사용되어, 반응기(R1) 속으로 도입된 반응 충전물과 대비된다.

<38> 본 발명의 바람직한 형태에 의하면, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르를 디메틸아미노에탄올에 의한 에틸 아크릴레이트의 연속 에스테르 교환에 의해 제조하는 방법은 반응에 관여되는 시약들의 사전 탈수를 위해 그리고 에틸 아크릴레이트와 물 사이에 형성된 공비혼합물의 제거를 위해 의도된 제 1 반응기(R1)가 장착된 연속 평형 이동 반응기(R2)에 있어서 테트라알킬 티타네이트 등의 적어도 하나의 촉매의 존재하에 가동함으로써 수행될 수 있다.

<39> 도 1에 있어서의 바람직한 실시형태에 의하면:

<40> (R1)은 에틸 아크릴레이트(EA)와 디메틸아미노에탄올(DMAE) 혼합물이 도입되는 반응기를 나타낸다. 반응기(R1)에는 에틸 아크릴레이트와 에탄올 사이에 형성된 공비혼합물뿐만 아니라 에틸 아크릴레이트와 물 사이에 형성된 공비혼합물을 제거하기 위해 의도된 탑이 장착되어 있다. 또한, 시약의 완전한 탈수를 수행하는 것도 가능하다. 중합 억제제도 이 반응기에 도입된다.

<41> (R2)는 반응 혼합물이 도입되는 수평 배플-격자 관형상 교환기를 나타낸다. 각 구획부에는 그 상부에 기상의 제거를 위한 시스템이 장착되어 있다. 반응기(R2)와 탑 사이에는 에틸 아크릴레이트-에탄올 공비혼합물의 제거를 위한 연통 시스템(communication system)이 배치되어 있다. 이어서, 상기 공비혼합물은 증류탑 속으로, 바람직하게는 당해 탑의 중간까지 주입된다.

<42> 반응기(R1) 및 (R2)는 100℃ 내지 160℃의 온도까지, 바람직하게는 140℃ 가까운 온도까지 가열된다. 따라서, 최초 반응기로부터 최종 반응기까지의 반응기(R2)에서 온도는 80 내지 130℃ 사이에 변화한다.

<43> (P1), (P2) 및 (P3)은 조절용 펌프를 나타낸다.

<44> 촉매는 예를 들어 DMAE 중 테트라에틸 티타네이트 용액 등의 테트라알킬 티타네이트로부터 선택된다.

<45> 관형상 반응기(R2)의 최종 구획부의 레벨에서 배출된 조반응 혼합물은 통상의 방법, 특히 유럽 특허 출원 EP 960877호에 기재된 방법에 따라 정제될 수 있다.

실 시 예

<47> 본 발명을 실행할 수 있는 방법을 이하의 실시예에 제시한다.

<48> **실시예**

<49> 이하의 실시예에 있어서, 유량은 감압, 즉, 91 kPa 하에 반응기의 9개의 구획부에 대해서 3시간의 "체류 시간"에 상당한다.

<50> 5 리터 탱크에 DMAE(디메틸아미노-에탄올) 1500 g, EA(에틸 아크릴레이트) 2628 g, PTZ(페노티아진) 8.3 g 및 4-HO TEMPO(테트라메틸-4-하이드록시-1-피페리디닐옥시) 0.21 g을 순차 도입함으로써, EA와 DMAE의 몰비 EA/DMAE = 1.56의 용액을 준비하고 PTZ 2010 ppm 및 4-HO TEMPO 50 ppm으로 안정화시켰다.

<51> 촉매는 미리 제조되어 사용하기 간편한 디메틸아미노에탄올 중 에틸 티타네이트 80 중량%의 시판 용액의 형태로 제조된 것을 사용하였다.

<52> 2.85 g/h의 유량으로 사용하였다.

<53> 가동시, 진공 펌프, 냉각 시스템(refrigeration system), 반응기(R1) 속으로의 건조 공기의 발포 그리고 반응기(R1) 및 (R2)의 140℃까지의 가열 설비를 준비하였다. EA와 DMAE의 혼합물(PTZ 및 4-HO TEMPO를 포함함)은 펌프(P1)에 의해 278 g/h의 유량으로 반응기(R1)에 도입하였다. 반응기(R1)가 ¾(100 ㎖) 채워지면, 반응기(R1)로부터 반응기(R2)로 보냈다. 반응기(R1)의 레벨은 가속기 펌프(P2)의 존재에 의해 일정하게 유지되었다(정상 상태(steady state)에서의 유량 694.5 g/h).

<54> 촉매의 도입을 위한 펌프(P3)는 2.85 g/h의 유량으로 작동시켰다.

<55> 탑(혹은 칼럼)의 선두부에서의 온도가 EA / EtOH 공비혼합물의 비점과 동일하게 되면, 탑이 정상상태이고(T = 71 ℃), 5 내지 1의 환류로(분획(F1)) 배출이 수행될 수 있다. 상기 설비가 기류상태로 된 후(6시간), 9개의 구획부의 각각의 상부에 있어서 EA/EtOH 공비혼합물을 배출함으로써, 6시간("체류 시간"의 2회 반복) 동안 반응이 수행되었다. DAMEA(디메틸아미노에틸 아크릴레이트)의 선택률 및 수율, 그리고 DMAE의 전환율을 구하기 위해 가스 크로마토그래피에 의해 조반응 혼합물의 분석을 행하였다.

<56> 이 시험 동안, 조반응 혼합물 606.5 g이 회수되었고, EA/EtOH 공비혼합물을 포함하는 분획(F1) 전체 중에 134.5 g 있었다.

<57> 반응기(R2) 속에서, 제 1 구획부에서의 85℃에서 최종 구획부에서의 120℃까지 온도가 변화되었다.

<58> 조반응 혼합물:

<59> DAMEA: 60.34%

<60> EA: 28.24%

<61> DMAE: 8.9%

<62> EtOH: 2.52%

<63> 즉, DAMEA 수율 76%, DMAE 전환율 82% 또는 DAMEA 선택률 92.7%.

<64> **비교예**

<65> 반응기(R1)의 도입 없이 물 1000 ppm을 함유하는 DMAE를 이용한 이외에는 상기 실시예에 기재된 조건에 따라 엄격하게 방법을 수행하였다.

<66> 시험 말기에, 수율은 15% 떨어진 것으로 관찰되었다.

도면의 간단한 설명

<46> 도 1은 본 발명에 이용되는 반응기를 도시한 도면.

도면

도면1

