



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월25일
 (11) 등록번호 10-1024833
 (24) 등록일자 2011년03월18일

- (51) Int. Cl.
 C07C 213/02 (2006.01) C07C 233/09 (2006.01)
 C07C 231/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2005-7022324
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월13일
 심사청구일자 2008년06월18일
 (85) 번역문제출일자 2005년11월22일
 (65) 공개번호 10-2006-0013675
 (43) 공개일자 2006년02월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/003862
 (87) 국제공개번호 WO 2004/103952
 국제공개일자 2004년12월02일
- (30) 우선권주장
 103 23 699.6 2003년05월22일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP57193436 A*
 JP58000949 A*
 GB2248234 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에보닉스 웹 게엠베하
 독일 데-64293 다름슈타트 키르헨알레
- (72) 발명자
슐레프 폴커
 독일 64683 아인하우젠 지크프리트슈트라쎄 18
메르츠 토마스
 독일 64625 벤스하임 예거스부르거슈트라쎄 11 아
- (74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

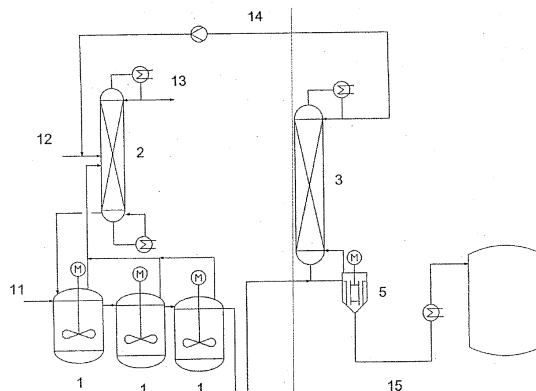
심사관 : 강영진

(54) 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 또는 메탄올 또는 에탄올에 비해 비점이 높은 아민을 반응시킴으로써 알킬아미노(메트)아크릴아미드를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 특정 공정 기술에 의해 이전에 불가능했던 생성물의 양질화를 달성할 수 있게 되었다. 매우 큰 시/공간 및 전체 수율도 또한 달성될 수 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

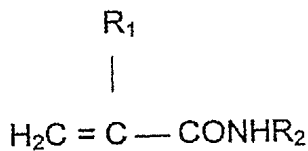
화학식 B의 화합물을 연속 반응용 장치 내에서 에스테르 교환 촉매 및 하나 이상의 중합 억제제의 존재하에 화학식 A의 화합물과 반응시켜 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드를 연속 제조하는 방법으로서,

상기 반응물들을 적합한 반응 장치(1)에 연속 공급하고, 상기 반응에서 형성된 알코올을 메탄올/메틸 (메트)아크릴레이트 공비 혼합물(13)[또는 에탄올/에틸 아크릴레이트 혼합물(13)]로서 증류 컬럼(2)을 사용하여 연속 분리하고,

상기 반응 혼합물을 상기 반응 장치로부터 증류 컬럼(3) 또는 증발기(5)로 연속적으로 보내어 휘발 성분(화학식 A의 화합물, 화학식 B의 화합물, 메탄올 또는 에탄올) 및 극소량의 아미드 생성물(C)을 감압하에서 증류에 의해 상부를 통해 분리하여 반응 장치로 재순환시키고, 상기 아미드 생성물(C)을 촉매, 중합 억제제 및 고비점 부산물과 함께 컬럼의 하부로부터 분리하고,

상기 증류 컬럼(3)으로부터의 하부 스트림(15)을 연속적으로 정제 증류 공정으로 공급함을 특징으로 하는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

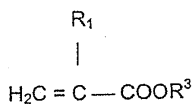
화학식 C



화학식 B



화학식 A



위의 화학식 A 내지 C에서,

R₁은 H 또는 CH₃ 그룹이고,

R₂는 탄소수 2 내지 12의 선형, 분지형 또는 사이클릭 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼이고,

R³은 메틸 또는 에틸이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 증발기(5)의 증기 스트림이 추가의 증류 컬럼으로 연속 공급되어, 상기 증류 컬럼에서 매우 순수한 상기 화학식 C의 아미드 생성물은 감압하에서 증류에 의해 상부를 통해 분리되고, 상기 촉매, 중합 억제제 및 고비점 부산물은 소량의 화학식 C의 아미드 생성물과 함께 하부를 통해 분리되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 B의 아민을 상기 증류 컬럼(2)을 통해 상기 반응 장치에 공급함으로써 상기 아민이 탈

수되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응기로의 공급물 내의 상기 아민에 대한 메틸 (메트)아크릴레이트(MMA) 또는 에틸 (메트)아크릴레이트(EMA)의 몰 비가 1 내지 2인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 사용되는 에스테르 교환 촉매가 테트라알킬 티타네이트인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매가, 사용되는 MMA 또는 EMA를 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%로 사용되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 촉매가, 사용되는 MMA 또는 EMA를 기준으로 하여, 0.2 내지 7중량%로 사용되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 사용되는 촉매 혼합물이 디옥틸주석 옥사이드와 이소프로필 티타네이트의 1:1(중량%) 혼합물인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매 혼합물이, 사용되는 MMA 또는 EMA를 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의 양으로 사용되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 촉매가, 사용되는 MMA 또는 EMA를 기준으로 하여, 0.2 내지 7중량%의 양으로 사용되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 사용되는 중합 억제제가 페노티아진, 3급-부틸카테콜, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 하이드로퀴논 또는 이들의 혼합물이고, 상기 억제제의 함량이, 반응 혼합물을 기준으로 하여, 100 내지 5,000ppm인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 산소가 중합 억제제로서 추가로 사용되는, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 사용되는 아민이 디메틸아미노프로필아민인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제1 증류 컬럼(3) 내의 압력이 20 내지 500mbar인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 반응 장치 내의 체류 시간이 0.5 내지 1.5시간인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아

미드의 연속 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 증발기(5)가 필름 증발기인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

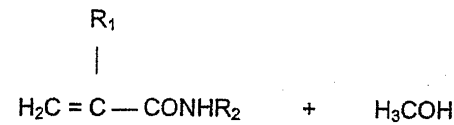
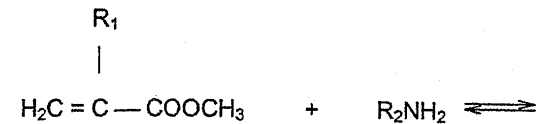
청구항 17

제4항에 있어서, 상기 반응기로의 공급물 내의 상기 아민에 대한 메틸 (메트)아크릴레이트(MMA) 또는 에틸 (메트)아크릴레이트(EMA)의 몰 비가 1.05 내지 1.15인, 화학식 C의 알킬아미노(메트)아크릴아미드의 연속 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다음 반응식에 의해, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트(A)를 아민(B)으로 연속적으로 가아민 분해하여 메탄올(D)을 방출시킴으로써 알킬아미노(메트)아크릴아미드(C)를 연속적으로 제조하는 추가의 방법에 관한 것이다:



[0002]

위의 반응식에서,

[0003]

R₁은 수소 또는 메틸이고,

[0004]

[0005] R₂는 선형, 분지형 또는 사이클릭 알킬 라디칼, 하나 이상의 알킬 그룹에 의해 또한 치환될 수 있는 아릴 라디칼; 또는 NR³R⁴ 또는 OR⁵에 의해 임의로 일치환되거나 다치환될 수 있는, 탄소수 2 내지 12의 선형, 사이클릭 또는 분지형 알킬 라디칼, 예를 들어 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실 또는 운데실이고, R₂는 또한 [(R⁶-O)_n]-R⁷일 수 있고,

[0006]

R³ 또는 R⁴는 수소일 수 있으며,

[0006] R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 운데실 또는 수소일 수 있고,

[0007]

[0007] R⁶은 분지형일 수 있는 C₁-C₄-알킬 그룹, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 또는 3급-부틸일 수 있고,

[0008]

알킬아미도 (메트)아크릴레이트

[0008]

m: 1 내지 4

[0009] R⁷은 메틸 그룹 또는 에틸 그룹일 수 있다.

[0009]

[0010] 유용한 아민은, 디메틸아미노에틸아민, 디에틸아미노에틸아민, 디프로필아미노에틸아민, 디이소프로필아미노에틸아민, 디부틸아미노에틸아민, 디이소부틸아미노에틸아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸아미노프로필아민,

[0010]

디프로필아미노프로필아민, 디이소프로필아미노프로필아민, 디부틸아미노프로필아민, 디이소부틸아미노프로필아민, 디메틸아미노부틸아민, 디에틸아미노부틸아민, 디프로필아미노부틸아민, 디이소프로필아미노부틸아민, 디부틸아미노부틸아민, 디이소부틸아미노부틸아민, 메틸아민, 사이클로헥실아민, 디메틸아미노헥실아민, 디에틸아미노헥실아민을 포함한다.

디메틸아미노프로필아민 이외에, 디메틸아미노에틸아민, 디메틸아미노부틸아민, 디메틸아미노펜틸아민 및 디메틸아미노헥실아민이 특히 바람직하다.

배경 기술

- [0011] 문헌에 상이한 촉매와 결합된 다수의 배치식 에스테르 교환 공정(배치 에스테르 교환 공정)이 기재되어 있다.
- [0012] 보다 경제적으로 실현 가능한 공정에 대한 연구는 반응물이 연속적으로 공급되고, 생성물이 연속적으로 분리되는 연속 에스테르 교환 공정에 이르게 하였다. 연속 에스테르 교환 공정은 배치식 에스테르 교환 공정에 비해 다음의 장점을 갖는다: 당해 공정은 보다 용이하게 자동화할 수 있고, 필요 인원을 줄여서 운전할 수 있으며, 제품 품질의 재현성은 더 우수하고 변동은 덜하며, 각각의 제조 단계들[충전, 반응, 저 비점물 제거, 생성물 분리, 비우기(emptying)]의 순차적인 작업의 부재의 결과로 플랜트 생산 능력이 증가한다. 당해 공정은 배치 방법에 비해 더 높은 시공간 수율을 갖는다.
- [0013] 연속 에스테르 교환 공정은 공지되어 있다.
- [0014] 유럽 공개특허공보 제0 960 877호[엘프 아토캠 에스.에이.(Elf Atochem S.A.)]는 디알킬아미노알코올의 메타크릴레이트 에스테르의 연속 제조방법을 기술하고 있다. 디알킬아미노알코올은 일반적으로 다음 공정에 의해 메틸(메트)아크릴레이트와 반응하여 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트를 제공한다:
- [0015] 출발 물질[메틸(메트)아크릴레이트 및 디알킬아미노알코올]의 혼합물을 에스테르 교환 촉매인 테트라알킬 티타네이트[예를 들어, 테트라부틸, 테트라에틸 또는 테트라(2-에틸헥실)티타네이트] 및 하나 이상의 중합 억제제(예를 들어, 페노티아진, 3급-부틸카테콜, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 하이드로퀴논)와 함께 연속적으로 관형 반응기로 공급하고, 여기서 디알킬아미노(메트)아크릴레이트로의 전환이 90 내지 120°C의 온도에서 수행되는 동시에 메틸(메트)아크릴레이트/메탄올 공비 혼합물이 연속적으로 분리된다. 조 반응 혼합물(조 에스테르)을 제1 증류 컬럼에 공급하며, 증류 컬럼의 상부에서는 실질적으로 촉매-비함유 스트림이 감압하에 분리되고 증류 컬럼의 하부에서는 촉매 및 또한 소량의 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트가 분리된다. 이후, 제1 증류 컬럼의 상부 스트림을 제2 증류 컬럼에 공급하며, 여기서 상부에서는 소량의 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트를 포함하는 저비점 생성물의 스트림이 감압하에서 분리되고 하부에서는 주로 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트 및 또한 중합 억제제로 이루어진 스트림이 분리되어 제3 증류 컬럼으로 공급된다. 제3 증류 컬럼에서, 감압하에 정류(rectification)를 수행하여, 목적하는 순수한 디알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트 에스테르는 상부에서 분리되고, 필수적으로 중합 억제제(들)는 하부에서 분리된다. 제1 증류 컬럼의 하부 스트림은, 제2 증류 컬럼으로부터의 상부 스트림과 마찬가지로, 필름 증발기의 도움으로 추가의 정제 후에 반응기로 재순환된다.
- [0016] 상기 방법은 사용 전에 알코올의 탈수를 필요로 하지 않는데, 이는 가수분해로 인한 바람직하지 않은 고체 침착물의 형성 결과로 사용된 테트라알킬 티타네이트의 불활성화를 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 방법은 촉매가 제1 증류 컬럼 하부에서 비교적 고온에서 열응력을 받는다는 단점을 갖는다. 이는 용이하게 촉매의 분해를 유도할 수 있다.
- [0017] 상기 방법에서, 전환되지 않은 반응물 및 생성물 둘 다가 함께 상부를 통해 총 2회 정류된다. 이는 매우 높은 에너지 비용 및 총 4개의 정류 컬럼을 수반하고, 정류 중 컬럼 몇몇의 크기는 매우 거대해야 한다. 그러므로, 상기 방법은 매우 높은 자본 비용과 작업 비용의 부담을 안고 있다.
- [0018] 유럽 공개특허공보 제0 968 995호[미쯔비시 가스 케미칼 캄파니(Mitsubishi Gas Chemical Comp.)]는 반응 컬럼을 이용한 알킬(메트)아크릴레이트의 연속 제조방법을 기술하고 있다. 에스테르 교환 반응은 출발 물질[메틸(메트)아크릴레이트 및 알코올]이 연속적으로 공급되는 증류 컬럼(즉, 반응기 및 증류 컬럼이 메틸(메트)아크릴레이트/메탄올 공비물을 분리하기 위해 하나의 장치로 형성함)에서 직접 수행된다. 필요한 촉매, 본원에서와 같이 바람직하게는 티탄 화합물이 증류 컬럼에 배치된다. 균질 촉매의 경우에, 당해 촉매는 증류 컬럼 내로 연속적으로 공급된다. 그러나, 증류 컬럼 내의 액체 환류로 인한 플러시(flush) 효과의 결과로, 증류 컬럼 내에서의 균질 촉매의 사용은 촉매 필요량을 증가시키고, 고체 촉매 침전물이 발생하는 경우, 컬럼 내부의 오염을

초래한다. 불균질 촉매의 경우에, 당해 촉매는 반응 컬럼 내에 배치된다. 그러나, 증류 컬럼 내에 촉매를 배치하는 것은 불리한데, 그 이유는 증류 컬럼 내에서 압력 저하가 증가하고 증류 컬럼의 정기적인 세척으로 인해 매우 높은 비용 및 불편함이 추가로 수반되기 때문이다. 또한, 불균질 촉매는, 예를 들어 바람직하지 않은 중합의 결과로 불활성화될 수 있다.

[0019] 독일 공개특허공보 제4 027 843호[뮌 게엠베하(Rohm GmbH)]는 (메트)아크릴산의 알킬 에스테르를 지방족 및 방향족 아민으로 에스테르 교환 반응시킴으로써 N-치환된 (메트)아크릴아미드를 연속적으로 제조하는 방법에 대해 기술하고 있다. 반응 온도는 150℃를 초과하고, 압력은 약 160bar이다. 촉매는 존재하지 않는다.

[0020] 발명의 목적

[0021] 메틸 (메트)아크릴레이트를 메탄올에 비해 고비점을 갖는 아민으로 가아민 분해하기 위한 연속 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이고, 이는 위에서 기술한 2개의 방법의 단점을 피한다. 본원에서 (메트)아크릴산 에스테르 또는 알킬 (메트)아크릴레이트는 아크릴산과 메타크릴산의 에스테르 및 유도체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 신규한 방법은 시판되고 있는 종래 공정보다 더 우수한 품질의 생성물을 생성할 수 있다. 더 우수한 품질은 출발 에스테르의 이중 결합 또는 생성물 에스테르의 이중 결합에 대한 아민의 부가 생성물의 더욱 낮은 함량 또는 더욱 낮은 가교결합도를 의미한다. 형성될 수 있는 가교결합체는 알킬메타크릴아미드이다. 또한, 아미노 (메트)아크릴레이트는 매우 낮은 비용 및 불편으로 에너지적으로 더욱 효과적으로(즉, 저가로) 신규한 방법에 의해 제조될 수 있다. 플랜트를 운전하기 위한 필요 인원도 감소시킬 수 있다.

[0022] 당해 목적 및, 또한 특별히 상술되지는 않지만 종래 기술의 서두 논의로부터 즉시 인지되거나 유도될 수 있는 다른 목적은 청구항 1의 구성을 갖는 방법에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 방법의 유리한 변형은 청구항 1에 따른 청구범위에서 보호된다.

[0023] 공정 설명

[0024] 당해 공정은 도식적으로 도 1에서 설명된다.

[0025] 도 1의 도면 부호에 대한 설명:

[0026] (1) 반응 장치

[0027] (2) 공비 증류 컬럼

[0028] (3) 저 비점물 증류 컬럼

[0029] (5) 필름 증발기

[0030] (11) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 촉매 공급물

[0031] (12) 아민 공급물

[0032] (13) 메탄올/메틸 (메트)아크릴레이트 공비물

[0033] (14) 저 비점물 재순환 스트림

[0034] (15) 조 생성물

[0035] 반응물인 메틸 (메트)아크릴레이트(MMA, 11)를 적당한 반응 장치(1)에 연속적으로 공급하며, 이때 단독 반응 용기 또는 연속적으로 연결된 일련의 다수의 반응 용기를 사용할 수 있다. 모든 반응 용기는 반응시 방출된 메탄올을 제거하기 위해 공비 증류 컬럼(2)에 증기 배출구(vapour takeoff)를 갖는 것이 적합하다.

[0036] 아민(12)을 탈수를 위해 공비 증류 컬럼에 연속적으로 공급한다.

[0037] 촉매로서 요구되는 테트라알콕시 티타네이트(여기서, 테트라알콕시 티타네이트의 함량은, 사용되는 MMA를 기준으로, 바람직하게는 0.2 내지 4중량%이다)는, 중합 억제제(들)와 같이, 마찬가지로 바람직하게 반응 장치(1)로 연속적으로 계량부가된다. 그러나, 유용한 에스테르 교환 촉매는 또한 종래 기술로부터 공지된 모든 에스테르 교환 촉매일 수 있다. 유용한 촉매는, 예를 들어 지르코늄 아세틸아세토네이트 및 추가로 지르코늄의 1,3-디케토네이트이고; 알칼리 금속 시아네이트 또는 알칼리 금속 티오시아네이트와 알칼리 금속 할라이드와의 혼합물도 또한 사용될 수 있으며; 또한 아연 화합물, 예를 들어 디옥틸아연 산화물, 알칼리 토금속 산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물[예를 들어, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂], 또는 위에서 언급한 화합물들의 혼합물 및 또한 알

칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕사이드, 염화리튬 및 수산화리튬; 및 위에서 언급한 화합물과 위에서 언급한 알칼리 토금속 화합물과의 혼합물 및 Li 염도 또한 사용될 수 있고; 디알킬주석 산화물(예를 들어, 디옥틸 주석 옥사이드), 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 카보네이트를 4급 암모늄 염(예를 들어, 테트라부틸암모늄 수산화물 또는 헥사데실트리메틸암모늄 브롬화물) 및, 또한 디오가닐주석 산화물 및 오가닐주석 할라이드의 혼합된 촉매, 산성 이온 교환체, 인-몰리브덴 헤테로다가산, 티탄 알콕사이드(예를 들어, 이소프로필 티타네이트), 금속 티탄, 지르코늄, 철 또는 주석과 1,3-디카보닐 화합물과의 킬레이트 화합물, 납 화합물(예를 들어, 납 산화물, 납 수산화물, 납 알콕사이드, 납 카보네이트 또는 카복실산의 납 염)과 함께 사용할 수 있다. 디알킬주석 산화물 및 알킬 티타네이트의 촉매 혼합물(예를 들어, 약 1:1(중량%/중량%) 비율의 디옥틸주석 옥사이드와 이소프로필 티타네이트)이 특히 바람직하다. 당해 촉매 혼합물은, 사용되는 아민을 기준으로, 0.1 내지 10 질량%의 양으로 사용된다.

[0038] 유용한 중합 억제제는, 예를 들어 하이드로퀴논, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실 또는 비스(2-메톡시카보닐프로필) 설페이드이다. 산소와 결합한 하이드로퀴논 모노메틸 에테르도 이에 해당한다.

[0039] 사용되는 아민은 물을 함유할 수 있다. 아민의 경우에, 사용되는 아민 내의 물의 함량은 50 내지 500ppm(0.05 내지 0.005중량%)이다. 아민은 반응 장치로 도입되기 전에, 바람직하게는 공비 컬럼(2)을 이용하여 증류에 의해 탈수된다. 당해 컬럼에서, 아민 내에 존재하는 물은 상부를 통해 제거된다. 사용되는 아민에 의한 메탄올/MMA 공비물(13)의 오염을 방지하기 위해, 당해 아민은 바람직하게는 증류 컬럼(2)의 하부 영역에서 도입된다. 사용되는 아민은 또한 하기의 다른 방법으로 탈수될 수 있다:

- [0040] - 상부 스트림 탈수 증류 컬럼에 의해,
- [0041] - 탈수제, 예를 들어 분자체로 처리하여 또는
- [0042] - 막 분리 공정, 예를 들어 투과 증발에 의해.

[0043] 탈수는, 아민 내에 존재하는 물이 반응기 내의 촉매(예를 들어, 테트라알킬 티타네이트)에 불가역적인 손상을 야기하기 때문에, 중요하다. 아민 내에 존재하는 물은 부산물의 형성을 초래하므로, 엄격히 억제되어야 한다. 이러한 탈수 단계는 촉매의 가수분해를 방지하고, 증가된 촉매 사용량 및 고체 침착물로 인한 문제에 따른 관련 비용의 발생을 방지한다. 또한, 생성물의 순도는 부산물의 감소된 비율에 의해 증가된다.

[0044] 반응은 80 내지 160°C의 온도 범위에서 반응 장치(1)에서 수행된다. 110 내지 135°C의 온도 범위가 바람직하다. 반응 속도를 증가시키기 위해, 반응에서 방출되는 메탄올을 증류 컬럼(2)을 통해 MMA(13)와의 공비물로서 반응 혼합물로부터 제거한다. 대부분의 알킬 (메트)아크릴레이트 아미드 생성물, 전환되지 않은 MMA와 아민 및 또한 소량의 메탄올, 촉매, 중합 억제제 및 매우 소량의 부산물로 이루어진 반응 혼합물을 반응기 체류 시간 약 0.5 내지 3시간 후(체류 시간이 0.75 내지 1.5시간인 것이 바람직하다) 연속 강하-필름 증발기(5)로 공급한다. 강하-필름 증발기(5)의 증기를 저 비점물 증류 컬럼(3)으로 공급한다. 생성물 에스테르에 비해 낮은 비점을 갖는 성분, 주로 메탄올, MMA 및 전환되지 않은 아민 반응물을 감압하에서, 바람직하게는 10 내지 500mbar에서 분리한다. 이들은 증류 컬럼의 상부를 통해 분리되고, 반응 영역 또는 공비 컬럼(2)으로 재순환(14)된다. 이들 재순환 스트림은 전체 공정을 기준으로 MMA 및 아민 반응물이 거의 완전히 전환됨을 보증한다. 여전히 촉매, 중합 억제제 및 고비점 부산물로 오염되고, 강하-필름 증발기(5)의 유출물 중에 발생하는 조아미드(15)는 바람직하게는 93중량%를 초과하는 생성물 에스테르를 함유하며, 이는 후처리를 위해 20 내지 200mbar의 바람직한 압력 범위에서 수행되는 추가의 진공 증류 단계로 공급된다. 여기서, 매우 순수한 아민 생성물은 상부 생성물로서 증류에 의해 분리된다. 상기 공정에서 형성되는 부산물은 아민 반응물 및 메틸 메타크릴레이트에 비해 비점이 높은 성분이므로, 생성물의 품질을 현저히 감소시키는 불순물로서 에스테르 생성물 내에 포함된다. 이러한 문제는 온화한 필름 증발기(5)를 갖는 장치를 이용하여 아민 생성물을 촉매, 중합 억제제 및 고비점 부산물로부터 분리함으로써 해결될 수 있다. 이러한 목적을 위해 적합한 장치는 강하-필름 증발기, 박층 증발기 및 단경로(short-path) 증발기이다.

[0045] 알킬아미노 (메트)아크릴아미드 제조의 하부스트림은 감압, 예를 들어 500 내지 50mbar 하에 운전될 수도 있는 정제 증류 플랜트에 임의로 배치될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 방법은 다음 실시예에 의해 상세히 설명되고, 이에 제한되지는 않는다.

실시예

[0047] 연속적으로 기술된 아미노에스테르로의 가아민 분해 반응

[0048] N-디메틸-아미노프로필메타크릴아미드(아미노에스테르)의 연속적으로 기술된 제조를 위해, 공비 증류 컬럼의 이소프로필 터타네이트 3.8중량% 및 디옥틸주석 옥사이드 3.0중량%를 포함하는 MMA/축매 공급물 235kg/h 및 N-디메틸아미노프로필아민(DMAPA) 244kg/h를 제1 반응 용기에 계량부가하였다. 또한, 저 비점물 증류 컬럼의 상부로부터의 재순환 스트림을 공비 컬럼을 통해 제1 반응 용기로 연속적으로 유입시켰다(MMA 78.9중량%, 메탄올 2.12중량%, DMAPA 10.1중량% 및 부산물 8.88중량%의 조성을 갖는 195kg/h). 반응기 공급물 중의 MMA:DMAPA의 몰 비는 1.23:1이었다. 또한, 공비 컬럼에서 메탄올이 유리된 교반 탱크의 증기를 공비 컬럼 하부를 통해 제1 반응 용기로 공급했다. 이러한 반응 조건 하에서, 제1 반응 용기 내의 반응 온도는 107℃로 설정되었다. 메탄올 56.54중량%, MMA 39.12중량%, 이소프로판올 4.02중량% 및 부산물 0.5중량%를 포함하는, 공비 컬럼의 증류물 방출량은 117kg/h이었다.

[0049] 제1 반응 용기의 유출물은 제2 반응 용기로 유입시키고, 제2 반응 용기의 유출물은 제3 반응 용기로 유입시켰다. 제1 반응 용기에서의 체류 시간 약 15분, 제2 반응 용기에서의 체류 시간 약 30분 및 제3 반응 용기에서의 체류 시간 약 60분으로 하여 다음 조성물을 반응기 내에서 제조했다.

	T(℃)	MMA 중량%	DMAPA 중량%	아미노 에스테르 중량%	메탄올 중량%	부산물 중량%
제1 반응기	107	62.7	10.23	22.07	0.62	4.38
제2 반응기	111	55.6	10.15	27.69	0.59	5.97
제3 반응기	130	46.8	4.86	41.29	1.24	5.81

[0051] 각각의 반응 용기의 증기를 연속적으로 공비 컬럼에 공급하였다.

[0052] 제3 반응 용기의 유출물은 저 비점물 컬럼의 박층 증발기로 연속적으로 유입시키며, 여기서 전환되지 않은 DMAPA, MMA 및 메탄올이 증류물(195kg/h)로서 분리되고, 재순환 스트림으로서 제1 반응 용기로 재공급된다. 저 비점물 컬럼의 박층 증발기의 하부로의 유입량은 426kg/h이고, 아미노 에스테르 생성물 93중량%, DMAPA 0.5중량%, MMA 0.2중량%, MMA 아민 부가물 2.15중량% 및 기타 부산물 4.25중량%의 조성을 갖는다.

도면

도면1

