



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0005938  
(43) 공개일자 2015년01월15일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <b>C07C 51/43</b> (2006.01) <b>C07C 51/44</b> (2006.01)<br/> <b>C07C 51/48</b> (2006.01) <b>C07C 57/04</b> (2006.01)<br/> <b>C07C 57/07</b> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2014-7030411</b></p> <p>(22) 출원일자(국제) <b>2013년04월22일</b><br/>         심사청구일자 <b>없음</b></p> <p>(85) 번역문제출일자 <b>2014년10월29일</b></p> <p>(86) 국제출원번호 <b>PCT/EP2013/058289</b></p> <p>(87) 국제공개번호 <b>WO 2013/164216</b><br/>         국제공개일자 <b>2013년11월07일</b></p> <p>(30) 우선권주장<br/>         PCT/CN2012/075033 2012년05월03일 중국(CN)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>에보닉 인두스트리예스 아게</b><br/>         독일, 45128 에센, 렐링하우저 슈트라쎄 1-11</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>장, 쟁펑</b><br/>         중국 201315 상하이 캉차오 타운 슈엔 로드 1028<br/>         세컨드 브랜치 레인 빌딩 96 # 룸 1601<br/> <b>켈블, 게르하르트</b><br/>         독일 64579 게른슈아임 아인시틀러스트라쎄 87<br/>         (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>양영준, 윤종복</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방법**

**(57) 요약**

이 발명은 아민의 존재 하에서 장기간 색채 안정성을 요구하는 하이테크 응용에 필요한 고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방법에 관한 것이다. 고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방법은, a) C4-화합물의 기체상 산화 방법을 통해 얻은 (메트)아크릴산-포함 기체상을 응축하여 수성 (메트)아크릴산 용액을 생성하는 단계; b) 수성 (메트)아크릴산 용액으로부터 (메트)아크릴산을 분리하여 조 (메트)아크릴산을 얻는 단계; c) 정류 컬럼의 사이드스트립 유출구를 통해 조 (메트)아크릴산을 정류하여 순수 (메트)아크릴산을 얻는 단계; d) 단계 c)에서 생성된 순수 (메트)아크릴산을 이온 교환 수지와 함께 처리하는 단계; e) 단계 d)에서 생성된 (메트)아크릴산을 증류하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

**사르토렐리, 로렌자**

독일 64372 오베르-람슈타트 괴니히스베르거 스트  
라쎄 14

**힐트너, 홀스트**

독일 48159 뮌스터 린쉐베크 29아

**왕, 후이셴**

중국 200335 상하이 창징 디스트릭트 린훙 로드 레  
인 168 넘버 2

**미헬, 미르코**

독일 44227 도르트문트 페르제베커 스트라쎄 12

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) C4-화합물의 기체상 산화 방법을 통해 얻은 (메트)아크릴산-포함 기체상을 응축하여 수성 (메트)아크릴산 용액을 생성하는 단계;
- b) 수성 (메트)아크릴산 용액으로부터 (메트)아크릴산을 분리하여 조 (메트)아크릴산을 얻는 단계;
- c) 조 (메트)아크릴산을 정류하여 정류 컬럼의 사이드스트림 유출구를 통해 순수 (메트)아크릴산을 얻는 단계;
- d) 단계 c)에서 생성된 순수 (메트)아크릴산을 이온 교환 수지와 함께 처리하는 단계;
- e) 단계 d)에서 생성된 (메트)아크릴산을 증류하는 단계를 포함하는 고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)가, 유기 용매를 통해 수성 (메트)아크릴산 용액을 추출한 후 열 분리 방법을 수행하여 조 (메트)아크릴산을 얻는 단계를 포함하는 것인 제조 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 c)로 도입되는 조 (메트)아크릴산이 100-250, 바람직하게는 250-500, 더 바람직하게는 500-1000의 DIN ISO 6271에 따른 APHA 값을 나타내는 것인 제조 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 한정된 시간 간격 내에 사이드스트림 유출구를 통해 제거되는 순수 (메트)아크릴산의 양이, 동일한 시간 간격 내에 정류 컬럼으로 도입되는 조 (메트)아크릴산의 양의 40-80 %인 제조 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환 수지가 사용 전에 건조되는 것인 제조 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)가 연속식으로 수행되는 것인 제조 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서의 처리가 30-100 °C, 바람직하게는 50-90 °C, 더 바람직하게는 60-80 °C의 온도에서 수행되는 것인 제조 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 순수 (메트)아크릴산에 대한 이온-교환 수지의 중량비가 0.1-10 %, 바람직하게는 0.3-8 %, 더 바람직하게는 0.5-5 %인 제조 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이온-교환 방법 단계 d)에서 순수 (메트)아크릴산의 체류 시간이 1-100 분, 바람직하게는 5-80 분, 더 바람직하게는 10-70 분인 제조 방법.

## 명세서

## 기술분야

본 발명은 장기간 색채 안정성을 요구하는 하이테크 응용에 필요한 고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방

법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 최신식 메타크릴산의 제조 방법은 다양하다. C2- 또는 C3-공급원으로부터 시작하는 합성 루트와 함께, C4-화합물 예컨대 이소부틸렌, tert-부탄올, 메타크롤레인 또는 이소부틸 알데히드의 불균질 촉매화 기체상 산화 및 ACH-프로세스가 광범위하게 실시된다. 특히, C4 공정을 통한 메타크릴산의 제조에서 부산물로서 형성되는 알데히드는 심지어 매우 낮은 농도에서조차, UV-범위에서 흡수하여 원치 않는 황변을 일으키고, 또한 일반적으로 최종 응용물에서 수용불가능한 변색을 발생시킨다. 액체의 변색의 정도는 보통 APHA-번호에 의해 정량화되며, 이는 흔히 ASTM 표준 D 1209에 의해 또는 DIN ISO 6271을 통해 결정된다. 따라서 이러한 알데히드와 반응하는 시약의 첨가에 의해 메타크릴산의 이 변색을 줄이기 위한 방법이 선행 기술에 공지된다.
- [0003] 이러한 맥락에서 제US 2001/0016668호는 조 메타크릴산으로부터 색채-형성 알데히드를 제거하기 위한 알데히드 처리 시약 예컨대 지방족 아민, 구아니딘, 아닐린, 톨루이딘 또는 히드라진을 사용한다.
- [0004] 제DE 10138150호는 첫번째 정제 증류 이후에 첨가하는 알데히드 제거 반응물질을 또한 제안한다.
- [0005] 제WO 2009/095111호는 큰 오버헤드 환류 및 빠져나온 작은 사이드스트림 생성물로 정류 방법 도중 또는 이전에 탈색제를 첨가하여 고순도 메타크릴산을 생성한다.
- [0006] 제EP 0169254호에 기재된 또다른 정제 방법은, 특히 아크릴산에 대해, 산 촉매의 존재하에 메르캅탄 기를 포함하는 화합물을 첨가하여 착색 불순물을 제거한다. 그러나 메타크릴레이트의 제조 방법 도중의 메르캅탄 첨가는 다운스트림 중합시 연장된 개시 시간 또는 높은 잔여 단량체 농도와 같은 문제점을 발생시킬 위험을 항상 내포한다.
- [0007] 상기 언급된 당업계의 예시 중 어느 것도 장기간 색채 안정성 (메트)아크릴산을 실제로 생성하지 못한다. 예컨대, 승온에서의 조질 도중, 또는 아민 또는 다른 중합 가속화제의 첨가 이후에, 이렇게 생성된 (메트)아크릴산은 수용불가능한 황변성 경향을 보여준다.

## 발명의 내용

- [0008] (메트)아크릴레이트라는 표기는, 본원 및 본 발명의 전체 맥락에서 메타크릴레이트, 예컨대, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트 등과 아크릴레이트, 예컨대, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 등 둘 모두 및 이들의 혼합물을 또한 의미한다.
- [0009] 따라서 본 발명의 목적은 상기 언급한 결함을 피하거나 적어도 약화시키고, 개선된 장기간 색채 안정성 및 감소된 황변성 경향을 갖는 (메트)아크릴산의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 더 단순하고, 더 효율적이며 더 시간- 및 비용-효율적인 (메트)아크릴산의 순도를 개선할 수단을 또한 제공하는 것으로, 특히 이를 그의 다운스트림 생성물에서 사용하기에 더 적합하게 만들고, 특히 가능한 한 생성물의 변색이 거의 없는 것이 바람직하다.
- [0010] 하나 이상의 상기 문제점의 해법의 제공은 본 독립 청구항의 주제에 의해 달성된다. 본 독립 청구항에 종속된 종속 청구항은 본 발명에 따른 바람직한 실시양태를 기재한다.
- [0011] 상기 목적의 해법은
- [0012] a) C4-화합물의 기체상 산화 방법을 통해 얻은 (메트)아크릴산-포함 기체상을 응축하여 수성 (메트)아크릴산 용액을 생성하는 단계;
- [0013] b) 수성 (메트)아크릴산 용액으로부터 (메트)아크릴산을 분리하여 조 (메트)아크릴산을 얻는 단계;
- [0014] c) 정류 컬럼의 사이드스트림 유출구를 통해 조 (메트)아크릴산을 정류하여 순수 (메트)아크릴산을 얻는 단계;
- [0015] d) 단계 c)에서 생성된 순수 (메트)아크릴산을 이온 교환 수지와 함께 처리하는 단계;
- [0016] e) 단계 d)에서 생성된 (메트)아크릴산을 증류하는 단계
- [0017] 를 포함하는 고순도, 비황변성 (메트)아크릴산의 제조 방법에 의해 제공된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서의 가스상 산화를 받는 C4 화합물은 바람직하게는 이소부틸렌, tert-부틸 알콜 및 (메트)아크롤레인, 또는 그의 둘 이상의 혼합물로부터 선택된 C4 화합물이다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서의 기체상 산화는 바람직하게는 하나 이상의 산화 촉매의 존재 하에서 일어난다. 만약 C4 화합물이 이소부틸렌 또는 tert-부틸 알콜이면, (메트)아크릴산-포함 기체상을 얻기 위한 기체상 산화는 1 단계로 일어날 수 있으며, 이 맥락에서 1 단계란, 하나 이상의 촉매의 존재 하에서 (메트)아크롤레인으로의 최초 산화 및 (메트)아크릴산으로의 추가 산화가 실질적으로 동일한 반응 구역에서 일어남을 의미하는 것으로 여겨진다. 대안으로, 단계 a)에서의 기체상 산화는 1 초과와 단계, 바람직하게는 2 단계로, 바람직하게는 서로 분리된 둘 이상의 반응 구역에서 일어날 수 있으며, 여기서 바람직하게는 둘 이상의 촉매가 존재하며, 각 촉매는 바람직하게는 다른 각 촉매와 분리된 반응 구역에 존재한다. 2 단계 기체상 산화에서, 바람직하게는 제1 단계가 C4 화합물에서 (메트)아크롤레인으로의 적어도 부분적인 산화이고, 그 다음 (메트)아크롤레인에서 (메트)아크릴산으로의 적어도 부분적인 산화가 일어난다. 이에 따라, 예컨대, 제1 반응 단계에서, 바람직하게는 하나 이상의 C4 화합물에서 (메트)아크롤레인으로의 산화에 적합한 하나 이상의 촉매가 존재하며, 제2 반응 단계에서, (메트)아크롤레인에서 (메트)아크릴산으로의 산화에 적합한 하나 이상의 촉매가 존재한다.
- [0020] 기체상 촉매성 산화를 위한 적합한 반응 조건은 예컨대, 약 250 °C 내지 약 450 °C, 바람직하게는 약 250 °C 내지 약 390 °C의 온도 및 약 1 bar 내지 약 5 bar의 압력이다. 공간 속도는 약 100 내지 약 6000 hr<sup>-1</sup>(NTP) 및 바람직하게는 약 500 내지 약 3000 hr<sup>-1</sup> 사이에서 변할 수 있다. 산화, 예컨대 이소부틸렌과 같은 C4 공급물에서 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산으로의 기체상 촉매성 산화 뿐만 아니라 촉매는 예컨대, 제US 5,248,819호, 제US 5,231,226호, 제US 5,276,178호, 제US 6,596,901호, 제US 4,652,673호, 제US 6,498,270호, 제US 5,198,579호 또는 제US 5,583,084호의 문헌에 잘 공지되어 있다.
- [0021] 이소부틸렌 또는 tert-부탄올에서 (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산으로의 산화에 적합한 특히 바람직한 촉매 및 방법은 제EP 0 267 556호에 기재되며, (메트)아크롤레인에서 (메트)아크릴산으로의 산화에 적합한 특히 바람직한 촉매 및 방법은 제EP 0 376 117호에 기재된다. 이들 문서는 본원에 참조문헌으로 도입되며 본 발명의 개시의 일부를 형성한다.
- [0022] 본 발명에 따른 방법에서 (메트)아크롤레인에서 (메트)아크릴산으로의 기체상 산화는 바람직하게는 약 250 내지 약 350 °C 미만의 온도, 약 1 내지 약 3 bar의 압력, 및 약 800 내지 약 1800 Nl/l/h의 용적 부하에서 일어난다.
- [0023] 산화제로서, 일반적으로는 산소가 예컨대, 공기의 형태 또는 순수 산소 또는 반응 조건 하에서 비활성인 질소, 일산화탄소 및 이산화탄소 중 적어도 하나와 같은 하나 이상의 기체로 희석된 산소의 형태로 사용되며, 여기서 공기가 산화제로서 바람직하고 질소 및/또는 이산화탄소가 희석 기체로 바람직하다. 만약 이산화탄소가 희석 기체로 사용되면, 이는 바람직하게는 연소로부터 재활용된 이산화탄소이다. 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서 기체상 산화를 받는 기체는 바람직하게는 일반적으로 수증기의 형태로 존재하는 물을 또한 포함한다. 산소, 비활성 기체 또는 기체들 및 물은 반응상으로 도입될 수 있거나 또는 기체상 반응 이전 또는 도중 또는 이전 및 도중에 C4 화합물과 합쳐질 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서는 또한, (메트)아크릴산을 포함하는 기체상이 수성 (메트)아크릴산-포함 용액의 형태인 응축액을 얻기 위해 응축된다. 응축은 당업자에게 알려지고 적합한 것으로 드러난 임의의 수단, 예컨대, 하나 이상의 그의 성분, 특히 물 및 (메트)아크릴산 중 적어도 하나의 이슬점 미만의 온도로 (메트)아크릴산-포함 기체상을 냉각시킴으로써 일어날 수 있다. 냉각의 적합한 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 예컨대, 하나 이상의 열 교환기에 의해, 또는 켄칭에 의해, 예컨대, 액체, 예컨대, 물, 수성 조성물 또는 예컨대 방향족 또는 지방족 탄화수소, 또는 이중 둘 이상의 혼합물과 같은 유기 용매와 함께 기체상을 분무시킴으로써 냉각하는 것이며, 여기서 바람직한 유기 용매, 예컨대 헵탄, 톨루엔 또는 크실렌은 켄칭 조건 하에서 비교적 낮은 증기압을 갖고, 본 발명에 따라 물이 바람직하며, 켄칭 단계에서 형성되는 응축액의 적어도 일부가 더 바람직하다. 적합한 켄칭 방법은 예컨대, 제DE 21 36 396호, 제EP 297 445호, 제EP 297 788호, 제JP 01193240호, 제JP 01242547호, 제JP 01006233호, 제US 2001/0007043호, 제US 6,596,901호, 제US 4,956,493호, 제US 4,618,709호, 제US 5,248,819호로부터 당업자에게 공지되며, 아크릴 및 메타크릴산의 켄칭에 관한 그의 개시는 본원에 포함되며 본 개시의 일부를 형성한다. 본 발명에 따라 기체상이 40 내지 80 °C로 냉각되고 물 및/또는 켄칭 단계로부터의 응축액으로 세척되어, (메트)아크릴산을 포함하는 수용액을 얻는 것이 바람직하며, 이는 변화하는 양의 불순물 예컨대 아세트산, 말레산, 푸마르산, 시트라론 산, 아크릴산 및 포름산 뿐만 아니라 알데히

드 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 아크롤레인, 메타크롤레인, 케톤 및 미반응 C4 화합물을 또한 포함할 수 있다. 이들 불순물 뿐만 아니라 물은 고순도의 (메트)아크릴산을 얻기 위해 (메트)아크릴산으로부터 가능한 최대량으로 분리될 필요가 있다.

[0025] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서 방법 단계 b)는

[0026] b1.1) 유기 추출제를 통한 수성 (메트)아크릴산 용액으로부터 (메트)아크릴산을 추출하여 수성상 및 유기상을 얻는 단계; 그 다음

[0027] b1.2) 하나 이상의 열 분리 방법에 의해 유기상으로부터 유기 추출제를 분리하여 조 (메트)아크릴산-포함 하부 생성물을 얻는 단계

[0028] 를 포함한다.

[0029] 수성 (메트)아크릴산-포함 용액으로부터의 (메트)아크릴산의 추출은 유기 추출제, 예컨대, 하나 이상의 유기 용매, 바람직하게는 수성상 및 유기상이 형성될 수 있게 물과 실질적으로 혼화불가능한 하나 이상의 유기 용매를 통해 b1.1) 방법 단계에서 일어난다. 본 발명에 따라 방법의 단계 b)에서 사용될 수 있는 바람직한 유기 용매는 (메트)아크릴산의 비등점과 다르고, 바람직하게는 그보다 낮은 비등점을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 방법 단계 b1.1)에서 사용되는 유기 추출제는 대기압에서 측정될 때 161 °C 미만의 비등점을 갖는다. 그 다음 유기 추출제는 본 발명에 따른 방법의 단계 b1.2)에서 바람직하게는 적어도 부분적으로, 바람직하게는 상당량에 이르기까지 예컨대, 증류에 의해 (메트)아크릴산으로부터 원칙적으로 분리될 수 있으며, 여기서 이는 저 비등물(low boiler)로서 증류 장치에서 순수 (메트)아크릴산보다 더 높은 농도로 적어도 부분적으로 제거될 수 있다. 분리된 유기 추출제는 임의적으로 하나 이상의 냉각 및/또는 정제 단계 이후 방법 단계 b1.1)로 되돌아와 수행될 수 있다. 이 단계를 위한 바람직한 유기 용매는 특히 알칸 및 방향족, 바람직하게는 알킬방향족, 탄화수소로부터 선택되며, 여기서 헵탄, 톨루엔 및 크실렌으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매가 특히 바람직하며 헵탄, 바람직하게는 n-헵탄이 가장 바람직하다. 추출은 당업자에게 공지되고 적합한 것으로 나타난 임의의 수단에 의해, 예컨대 세척 컬럼, 상 분리기 또는 수성상으로부터 유기상의 분리에 적합한 다른 디바이스에 의해 수행될 수 있다. 수성 (메트)아크릴산 용액에 포함된 적어도 일부, 바람직하게는 50 중량% 이상, 바람직하게는 약 70 중량% 이상, 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상의 (메트)아크릴산이 유기상으로 추출된다.

[0030] 본 발명에 따른 방법의 이 실시양태의 단계 b1.2)에서, 유기 추출제는 열 분리 방법에 의해 유기상으로부터 적어도 부분적으로 분리된다. 적합한 열 분리 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 본 발명에 따라 증류, 정류 등이 바람직하다. 하나 이상의 분리 방법은 본 발명에 따라 수행될 수 있다. 증류 단계에서, (메트)아크릴산보다 낮은 온도에서 비등하는 성분이 제거되고, 바람직하게는 증류 컬럼의 헤드에서, 또는 분획 컬럼 또는 정류 컬럼의 적절한 레벨에서 제거되며, (메트)아크릴산이 풍부한 하부 상을 얻는다. 바람직하게는 오버헤드에서 제거될 저 비등 성분은 유기 추출제에 더해 상기 언급된 것과 같은 부산물 뿐만 아니라 미반응 C4 화합물 또는 화합물일 수 있다. 저온에서 물로 컬럼 탈출 기체를 세척하거나 또는 공기나 비활성 기체로 이를 스트리핑시킴으로써 미반응 C4 화합물 또는 화합물들을 적어도 부분적으로 회수하는 것도 또한 가능하다. 그 다음 회수된 미반응 C4 화합물 또는 화합물들은 가능한 한 높은 전환을 달성하기 위해 기체상 산화로 되돌아와 수행될 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 방법의 또다른 바람직한 실시양태에서, 방법 단계 b)는

[0032] b2.1) 수성 (메트)아크릴산 용액으로부터 (메트)아크릴산을 결정화하는 단계,

[0033] b2.2) 임의적으로, 결정화된 (메트)아크릴산을 세척하는 단계,

[0034] b2.3) 조 (메트)아크릴산-포함 생성물을 얻기 위한 결정화된 (메트)아크릴산을 용융하는 단계

[0035] 를 포함한다.

[0036] 단계 b2.1)에서의 결정화는 연속식 또는 배치식, 바람직하게는 연속식 결정화, 예컨대 동적 또는 정적 결정화 또는 이 둘의 조합, 예컨대 용융 결정화, 스크래치 냉각 결정화, 분획 결정화, 층 결정화, 현탁 결정화, 강하막 결정화 등, 또는 이들의 둘 이상의 조합으로서 당업자에게 공지된 방법에 의해 일어날 수 있으며, 여기서 용융 결정화가 바람직하다. 만약 본 발명에 따른 방법에서 용융 결정화가 수행된다면, 결정화가 하나 이상의 결정화 및 용융 사이클로 일어나는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 용융 결정화의 바람직한 측면에서, 적어도 일부의 용융 결정화된 (메트)아크릴산이 결정화된 (메트)아크릴산을 세척하는데 사용된다. 적합한 방법은 예컨대,



제WO 02/055469호, 제WO 99/14181호, 제WO 01/77056호, 제US 5,504,247호에 기재되어 있으며, 결정화에 관한 그의 개시는 본원에 참조문헌으로 포함되고 본 개시의 일부를 형성한다.

[0037]

본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서, 단계 b)에서 얻은 조 (메트)아크릴산-포함 생성물은 순수 (메트)아크릴산을 분리하기 위한 추가적 열 분리 방법을 받는다. 순수 (메트)아크릴산은 (메트)아크릴산 및 불순물의 총중량 기준으로 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.3 중량% 미만의 불순물을 포함하는 (메트)아크릴산을 의미한다. 열 분리는 바람직하게는 증류이며, 여기서 (메트)아크릴산보다 더 높은 비등점을 갖는 불순물이 하부 생성물에 남아있고 순수 (메트)아크릴산이 바람직하게는 컬럼의 하부보다 높은 레벨에서 제거된다. 컬럼의 상부 및/또는 하부에서 (메트)아크릴산 상을 제거하는 것도 또한 가능하다. 해당 (메트)아크릴산 상에 포함된 불순물의 양에 따라 이들이 본 발명에 따른 순수 (메트)아크릴산으로 고려되는지 여부를 결정한다.

[0038]

본 발명에 따른 방법의 바람직한 측면에서, 방법 단계 c)로 도입된 조 (메트)아크릴산-포함 생성물은 95 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 85 중량% 이하의 (메트)아크릴산을 포함한다. 예컨대, 만약 본 발명에 따른 방법 단계 b1.1)에서 얻은 유기상이 본 발명의 이 측면에 따른 적합한 (메트)아크릴산 농도를 갖지 않는다면, 상 성분의 첨가 또는 제거, 바람직하게는 제거에 의해 본 발명에 따른 방법의 단계 b1.2)의 열 분리 방법 이전에 이 농도를 조정하는 것이 가능하다. 이는 예컨대, 중간 분리 단계, 예컨대, 저비등물 또는 고비등물을 제거하기 위한 증류, 고체 불순물을 제거하기 위한 여과, 결정화 등에 의해 수행될 수 있다.

[0039]

본 발명에 따른 방법의 추가로 바람직한 측면에서, 방법 단계 c)로 도입된 조 메타크릴산-포함 생성물은 100-250, 바람직하게는 250-500, 및 보다 더 바람직하게는 500-1000의 DIN ISO 6271에 따른 미 공중 보건 협회 (American Public Health Association, APHA) 번호를 가진다. 백금-코발트 색채 번호 또는 헤이즌(Hazen) 번호로도 또한 언급되는 APHA 번호는 색 표준 백금-코발트 비교 용액에 대한 용액 또는 액체의 색채결정을 위한 측정 표준을 제공하며, 통상적으로 물질의 황변도를 특징짓는데 사용되고, 여기서 더 높은 APHA 번호는 더 큰 정도의 황색 색채를 나타낸다. APHA 번호에 관한 더 자세한 사항은 문헌["The Measurement of Appearance" 2d ed., Richard S. Hunter and Richard W. Harold, Wiley, 1987, p. 211 and 214] 및 제US 7,002,035 B2호에 제공되며, 그의 개시는 본원에 참조문헌으로 도입되고 본 발명의 개시의 일부를 형성한다.

[0040]

본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 방법 단계 c)에서 순수 (메트)아크릴산은 조 (메트)아크릴산-포함 생성물로부터 정류에 의해 분리되며, 여기서 순수 (메트)아크릴산은 정류를 위해 사용된 컬럼으로부터 사이드 유출구로 제거된다.

[0041]

본 발명에 따른 방법의 이 실시양태에서, 방법 단계 c)에서의 정류가 0.1-100 mbar, 바람직하게는 1 내지 80 mbar, 및 더 바람직하게는 10 내지 50 mbar의 하부 압력에서 수행되는 것이 바람직하다. 대기압보다 더 낮은 이 압력 범위는 정류를 위한 저온의 사용을 가능하게 하여, 방법을 더 온화하게 만들고, 이로써 (메트)아크릴산의 올리고머화와 중합의 정도를 감소시키고 잠재적으로 에너지 비용의 절약과 필요한 중합 개시제 및/또는 안정화제의 감소된 양과 함께 증가된 수율로 이어진다.

[0042]

본 발명에 따른 방법의 이 측면에서 방법 단계 c)에서의 정류가 40-200 °C, 바람직하게는 50-140 °C, 더 바람직하게는 50-100 °C의 하부 온도에서 수행되는 것이 추가로 바람직하다. 본 발명에 따른 방법의 이 측면의 실시양태에서, 방법 단계 c)에서의 정류가 90 °C 미만의 하부 온도에서 수행되는 것이 특히 바람직하다.

[0043]

본 발명에 따라, 방법 단계 c)에서의 순수 (메트)아크릴산이 바람직하게는 사이드 유출구에 의해, 정류 컬럼의 하단 제4부 및 상단 제4부 사이의 높이에서 제거되는 것이 특히 바람직하다. 이는 (메트)아크릴산보다 더 높고 더 낮은 온도에서 비등하는 불순물로부터 개선된 분리를 가능하게 한다. 다른 (메트)아크릴산 분획은 상이한 높이 뿐만 아니라 컬럼의 헤드 및/또는 하부로부터 또한 제거될 수도 있다. 이러한 다른 (메트)아크릴산 분획은, 비록 이들이 본 발명에 따른 순수 (메트)아크릴산으로 고려되지 않는 불순물 함량을 갖고 있다고 해도, 예컨대, 만약 원하는 추가 가공처리 엔드 또는 중간 생성물이 존재하는 임의의 불순물에 비해 상당히 상이한 용융점 또는 비등점 또는 용해도를 갖는다면, 매우 높은 (메트)아크릴산 순도가 불필요하거나, 또는 불순물로부터의 분리가 상당한 어려움 없이 후속 스테이지에서 수행될 수 있는, 응용 또는 추가 가공처리에 일반적으로 적합할 수 있다.

[0044]

바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 한정된 시간 간격에서 정류 컬럼의 사이드 유출구에서 제거되는 순수 (메트)아크릴산의 양은 동일한 시간 간격 동안 정류 컬럼으로 도입된 방법 단계 b)로부터의 조 (메트)아크릴산-

포함 생성물의 양의 40-80 %, 바람직하게는 50-80 %, 더 바람직하게는 60-80 %이다. 동일한 해당 시간 간격 내에 정류 컬럼으로 공급되는 방법 단계 b)로부터의 조 (메트)아크릴산-포함 생성물의 해당량에 포함된 (메트)아크릴산의 잔여량은 바람직하게는 정류 컬럼의 헤드 및/또는 하부에서 빠져나간다.

[0045] 방법 단계 c)에서 유래된 순수 (메트)아크릴산은 양이온 이온-교환 수지에서 방법 단계 d)에서 추가 처리된다. 이온-교환 수지를 통한 정제 방법은 최근에 공지되었다. 이들은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 본 발명에 따라 연속식 컬럼- 또는 유동층 방법이 바람직하다. 양이온 이온-교환 수지는 바람직하게는 0.5-8 eq./kg, 더 바람직하게는 2-6 eq./kg, 및 가장 바람직하게는 4-5 eq./kg의 하중을 가진다. 이러한 이온-교환 수지는 예컨대, 상표명 앰벌리스트(Amberlyst)®로서 롬앤하스(Rohm & Haas)에서 시판된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서 이온-교환 수지는 사용 전에 건조된다.

[0046] 방법 d)에 따른 이온-교환 처리는 30-100 °C, 바람직하게는 50-90 °C, 및 더 바람직하게는 60-80 °C에서 수행된다. 방법 단계 d)에서 순수 (메트)아크릴산에 대한 이온-교환 수지의 중량비는 0.1-10 %, 바람직하게는 0.3-8 %, 더 바람직하게는 0.5-5 %이다. 이온-교환 방법 단계 d) 내에서 순수 (메트)아크릴산의 체류 시간은 1-100 분, 바람직하게는 5-80 분, 더 바람직하게는 10-70 분이다.

[0047] 단계 d)로부터 정제된 (메트)아크릴산은 고순도 (메트)아크릴산을 생성하기 위해 방법 단계 e)에서 추가 증류를 받는다. 본 발명의 맥락에서 고순도 (메트)아크릴산은 트리에틸아민(산:아민의 비 = 9:1)의 첨가 및 상온에서 3 일 동안의 저장 이후 50 미만의 APHA 값을 보여주는 (메트)아크릴산으로 정의된다. 단순 증류 방법 단계 e)는 분리 컬럼을 필요로 하지 않는다. 증류는 10-50 mbar, 더 바람직하게는 10-20 mbar의 압력 및 30-80 °C, 바람직하게는 50-70 °C의 온도에서 수행된다. 고순도 (메트)아크릴산은 헤드-생성물로 빠져나가며, 5-20 %, 바람직하게는 5-10 %가 하부-생성물로 빠져나간다.

[0048] 다음 실시예는 본 발명을 예시하지, 어떤 식으로든 이를 제한하기 위한 것으로 의도된 것이 아니다:

[0049] **비교 실시예 1:**

[0050] 방법 단계 c)로부터 생성된 순수 메타크릴산을 9:1의 산:아민의 비로 트리에틸아민(NEt3)과 혼합했고 상온에서 보관했다. 상이한 시점에 DIN ISO 6271에 따른 APHA 값을 측정했다(표 1 참조).

[0051] **비교 실시예 2:**

[0052] 롬앤하스에서 구입한 이온-교환 수지 앰벌리스트® 15를 65 °C에서 36 시간 동안 일정한 중량으로 건조시켰다. 방법 단계 c)로부터 생성된 순수 메타크릴산을 100:5의 비에서 건조 이온-교환 수지와 혼합했고 75 °C에서 1 시간 동안 교반했다. 이후, 혼합물을 여과했고 여과액을 9:1의 비로 NEt3과 혼합했다. 여과액의 APHA 값을 비교 실시예 1에 따라 측정했다.

[0053] **실시예 1:**

[0054] 이 실시예는 여과 대신에 이온-교환 처리 이후 증류를 방법 단계 e)에 따라 수행했다는 차이를 제외하면 비교 실시예 2와 유사하게 수행되었다.

[0055] **비교 실시예 3:**

[0056] 이 실시예는 실시예 1에 따라 수행되었으나, 이온-교환기에 대한 메타크릴산의 비가 오직 100:0.05였다. APHA 값은 표 2에 나타난다.

[0057] **실시예 2-4:**

[0058] 이들 실시예는 실시예 1에 따라 수행되었으나, 표 2에 나타난 것과 같이 이온-교환기에 대한 메타크릴산의 비가 상이했다.

[0059] **비교 실시예 4:**

[0060] 이 실시예는 실시예 1에 따라 수행되었으나, 이온-교환 수지와 처리 온도는 75 °C 대신 상온이었다(표 3 참조).

[0061] **실시예 5-6:**

[0062] 이들 실시예는 실시예 1에 따라 수행되었으나, 이온-교환 처리 온도는 표 3에 나타난 바와 같았다.

[0063] **실시예 7-9:**



[0064] 이들 실시예는 실시예 1에 따라 수행되었으나, 이온-교환 처리 시간은 표 4에 나타난 바와 같은 차이가 있었다.

표 1: APHA 값

	NEt3과 혼합 이후 시간			
	시작	1 시간	2-3 일	1-2 주
비교 실시예 1	7	94	156	189 (8d)
비교 실시예 2	18	18	65(3d)	82(7d)
실시예 1	5	5	10(3d)	23(7d)

[0065]

표 2: 이온-교환기의 상이한 비

		NEt3과 혼합 이후 시간				
	MAA/이온교환기의 비	시작	1 시간	1 일	2-3 일	5-6 일
비교 실시예 3	100/0.05	7	46	70	130	144
실시예 2	100/0.1	8	20	35	48	80
실시예 3	100/0.5	7	14	21	25	45
실시예 4	100/5	5	5	8	10	23

[0066]

표 3: 상이한 처리 온도

		NEt3과 혼합 이후 시간				
	처리 온도 (°C)	시작	1 시간	1 일	2-3 일	5-6 일
비교 실시예 4	23(RT)	7	55	90	115	
실시예 5	50	7	20	32	45	
실시예 6	75	7	14	21	25	45

[0067]

표 4: 상이한 처리 간격

		NEt3과 혼합 이후 시간				
	처리 간격 (분)	시작	1 시간	1 일	2-3 일	5-6 일
실시예 7	10	8	21	38	49	
실시예 8	30	7	12	22	35	
실시예 9	60	7	12	18	21	33

[0068]