(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07C 67/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년04월13일
(11) 등록번호 10-0570942
(24) 등록일자 2006년04월07일

(21) 출원번호 10-2002-0038833
(22) 출원일자 2002년07월05일

(65) 공개번호 10-2003-0005041
(43) 공개일자 2003년01월15일

(30) 우선권주장 0109009 2001년07월06일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 아르끄마
프랑스 92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자 뒤뽕베르나르
프랑스57150크뢰쯔왈뤼드라민느40

뽈쟝-미셸
프랑스57070메쯔뤼드끌르30

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 장봉호

(54) (메트)아크릴산 무수물의 제조 방법

요약

본 발명은 아세트산 무수물을 (메트)아크릴산과 반응시키고, 아세트산이 형성됨에 따라, 아세트산을 최소한 부분적으로 점차 제거하는, (메트)아크릴산 무수물의 배치식 제조 방법에 관한 것이다.

본 방법은 반응 동안, 아세트산 무수물 및/또는 (메트)아크릴산을 반응 매질로 도입하여, 제거된 아세트산을 최소한 부분적으로 대체시키는 것을 특징으로 한다.

본 방법에 의해 수득한 (메트)아크릴산 무수물은 (메트)아크릴 티오에스테르, (메트)아크릴 아미드 및 (메트)아크릴 에스테르의 합성 또는 중합 반응에 사용되거나, 또는 가교화제로서 사용될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 (메트)아크릴산 무수물의 배치식 제조 방법에 관한 것이다.

아크릴산 및 메타크릴산 무수물은 (메트)아크릴 티오에스테르, (메트)아크릴 아미드 및 (메트)아크릴 에스테르, 특히 표준 에스테르화/트랜스에스테르화 방법으로 수득할 수 없는 삼차 알콜의 합성에서 선택할 수 있는 시약이다.

이는 또한 중합 반응에 사용되거나, 또는 가교화제로서 사용된다.

아세트산 무수물을 원하는 무수물에 대응하는 산과 반응시킴으로써 무수물을 제조할 수 있다는 것이 오랜 동안 공지되어 있었다.

일찌기 1934년, 프랑스 특허 제 784 458 호에, 아세트산 무수물을 프로판산, 부티르산 및 카프로산과 각각 반응시킴에 의한 프로판산, 부티르산 및 카프로산 무수물의 제조가 기술되어 있다.

1979년, 유럽 특허 출원 제 4 641 호는, 반응/증류 장치에서, 대응하는 산을 아세트산 무수물과, 바람직하게는 화학양론적(stoichiometric) 비율로 반응시킴에 의한, 벤조산, 헥사히드로벤조산 및 트리메틸아세트산 무수물과 같은 카르복실산 무수물의 연속식 또는 배치식 제조 방법을 제시하였다.

1986년, 독일 특허 출원 제 3 510 035 호에, 증류 컬럼에서, 황산 또는 술폰산 또는 인산과 같은 촉매의 존재 하에, 아세트산 무수물을 원하는 무수물에 대응하는 산과 반응시킴에 의한, 아크릴산 또는 메타크릴산 무수물과 같은 카르복실산 무수물의 연속식 제조 방법이 개시되어 있다.

1987년, 프랑스 특허 출원 제 2 592 040 호는, 중합 저해제의 존재 하에 아세트산 무수물을 (메트)아크릴산과 반응시킴에 의한, (메트)아크릴산 무수물의 배치식 합성 방법을 제시하였다. 이 방법에 따르면, 아세트산 무수물 및 (메트)아크릴산을 우선 함께 반응시키고, 반응 도중 형성된 아세트산을 방출한 후, 증류를 수행한다. (메트)아크릴산과 아세트산 사이의 몰비는 0.5 내지 5, 바람직하게는 2 내지 2.2로부터 선택된다.

그러나, 상기 방법의 이행은 중합 문제에 직면한다. 또한, 생성된 무수물의 양은 반응기의 크기, 즉 이 반응기에 로딩된(loaded) 시약의 양에 의해 제한된다.

따라서 본 발명의 목적은, 보다 높은 제조 효율 및 중합 위험의 감소 또는 심지어는 제거를 제공하는, (메트)아크릴산 무수물의 제조 방법을 제시하는 것이다.

따라서 본 발명의 하나의 주제는, 아세트산 무수물을 (메트)아크릴산과 반응시키고, 아세트산이 형성됨에 따라, 적어도 일부의 아세트산을 점차적으로 제거하는, (메트)아크릴산 무수물의 배치식 제조 방법이다.

본 방법은 반응 동안, 아세트산 무수물 및/또는 (메트)아크릴산을 반응 매질로 도입하여, 제거된 아세트산을 최소한 부분적으로 대체시키는 것을 특징으로 한다.

상기한 방법은 선행 기술의 방법에 비교하여 35% 초과의 제조 효율 증가를 가능하게 한다.

본 발명의 다른 특성 및 장점을 하기에 상세하게 기술한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 시약의 절묘한 분포에 의해, 반응 시간을 증가시키지 않고 (메트)아크릴산 무수물의 배치식 제조의 배치당 많은 수득물을 수득하는 것이 가능하다는, 출원인에 의한 놀라운 발견에 기초한다.

배치식 제조에 있어서의 이러한 매우 큰 증가는 시약 (아세트산 무수물 및 (메트)아크릴산)의 동일한 초기 질량으로 수득된다.

이러한 초기 충전은 바람직하게는 반응기의 부피에 의해 허용되는 최대 충전이다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명에 따르면, 아세트산 무수물의 반응에 의해 형성되고, 형성됨에 따라 최소한 부분적으로 점차 제거되는 아세트산이 하나의 시약 및/또는 기타의 시약들로 대체된다.

즉, 일정량의 시약(들)이 첨가되어 아세트산의 제거로 생긴 공간을 메운다.

바람직하게는, 반응 동안 형성된 아세트산이, 형성됨에 따라 점차적으로, 증류에 의해 모두 제거된다.

(메트)아크릴산 무수물의 제조를 최적화하기 위해, 시약(들)을 사용하여, 제거된 모든 아세트산을 대체하는 것이 바람직하다.

또한, 반응 시간 내내 시약(들)을 연속적으로 첨가하는 것은 불연속적 첨가보다 바람직한 변형이다.

또한, 이러한 첨가는 아세트산의 제거 후, 가능한 바로 이루어지는 것이 바람직하다.

상기한 조작은 반응 전반에 걸친 반응기 부피의 실질적인 총 점유율에 영향을 미친다.

바람직하게는, 단지 하나의 시약만이 첨가된다.

첨가되는 시약은 유리하게는 아세트산 무수물이다.

또한, 반응기에 도입되는 초기 충전물에서 아세트산 무수물에 대한 (메트)아크릴산의 초기 몰비 R_0 는 바람직하게는 2.5 내지 11, 특히 9 내지 11 이다.

아세트산 무수물에 대한 (메트)아크릴산의 전체 몰비 R_g 는 바람직하게는 0.5 내지 5, 특히 1.8 내지 2.2 이다.

반응은 증류 컬럼이 장착된 반응기에서 수행할 수 있다.

일반적으로, 반응기는 교반되고, 재킷에서 순환 열-교환 유체에 의해, 또는 외부 열 교환기를 통한 재순환에 의해 가열된다.

증류 컬럼은 바람직하게는 이론적 플레이트 10개 초과, 특히 이론적 플레이트 12개 초과의 분리 효율을 갖는다. 이는, 99% 초과의 아세트산으로 이루어진 첫 번째 증류 분획을 통해 아세트산 무수물의 손실을 최소화하고, 낮은 수준의 환류(2/1 이하의 R/C)에서 수행하고, 따라서 반응 시간 및 반응 시간이 증가함에 따라 증가하는 중합의 위험을 감소시키는 것을 가능하게 한다.

컬럼 패킹(packing)은 벌크 형태이거나 구조화된 표준 패킹, 또는 이러한 2가지 유형의 패킹의 혼합일 수 있다.

반응 온도는 일반적으로 50 내지 120℃, 바람직하게는 85 내지 105℃ 이다.

압력은 선택된 반응 온도의 함수로서 조절한다. 일반적으로, 20 내지 200 mm Hg (0.0267 내지 0.2666 바) 이다.

반응은 "등압(isobar)" 모드에서, 즉, 압력을 고정하고, 온도는 바람직하게는 90 내지 150℃로 고정된 한계 값까지 변화하도록 하여 수행하거나, "등온(isothermal)" 모드에서, 즉, 온도를 고정하고, 압력은 반응 내내 플랜트(plant) 내에서 조절하여 이러한 압력을 유지하도록 함으로써 수행할 수 있다.

컬럼 헤드에서의 온도는 유리하게는 반응 동안 압력의 함수로서 조절하여, 아세트산의 증류 온도에 대응되도록 한다.

이러한 방식으로 수행함으로써, 99% 초과의 아세트산을 함유하는 첫 번째 분획을 수득한다.

본 발명의 한 바람직한 구현예에 따르면, 아세트산 무수물과 (메트)아크릴산 사이의 반응을 하나 이상의 중합 저해제의 존재 하에서 수행한다.

또한 바람직하게는, 하나 이상의 저해제를 반응기로 도입하고, 하나 이상의 저해제를 증류 컬럼으로 도입함에 의해 이중-안정화를 수행한다.

저해제는 무수물 및 (메트)아크릴산에 대해 비활성인 동시에 중합에 대해 활성이어야 한다.

따라서, 반응기 및 컬럼에서의 중합의 모든 위험을 피한다.

반응기용 저해제는 바람직하게는, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀 ("Topanol A") 및 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 ("BHT"), 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

증류 컬럼용 저해제는 유리하게는, 하이드로퀴논 ("HQ"), 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 및 페노티아진, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

사용되는 양에 있어서, 반응기용 저해제는 바람직하게는, 충전물에 대해 0.001중량% (1000 ppm) 이상의 비율로 시약의 초기 충전물로 도입된다.

증류 컬럼용 저해제는 바람직하게는, 예를 들면 아세트산 중의 5% 용액 (용액 전체 중량에 대한 중량비)으로, 반응 내내 증류 컬럼으로 도입한다. 컬럼용 저해제의 도입 유속은 최종 반응 생성물에서 1000 ppm 미만의 저해제를 갖도록 조절한다.

고갈된(depleted) 공기 (부피비 8% 산소 및 92% 질소)의 살포를 반응 내내 수행할 수 있다.

수득된 조(粗) 생성물은 점차적으로 완전히 투명하고, 중합체가 없으며, 감압 (예를 들면 20 mm Hg) 하에서 증류에 의한 첫 번째 분획으로부터 분리되어 과량의 아세트산, (메트)아크릴산 및 1 몰의 (메트)아크릴산과 1 몰의 아세트산 무수물의 반응으로부터 형성된 화합물을 제거할 수 있다.

본 발명에 따른 방법은, 적절한 경우 첫 번째 분획의 제거 후, 증류 컬럼에서, 또는 필름 증발기와 같은 단잔류시간(short-residence-time) 기계를 사용한, 수득한 조 생성물의 추가의 증류 단계를 포함할 수 있다.

실시예

하기의 실시예는 본 발명을 기술하지만, 그 범주를 제한하는 것은 아니다. 하기에서 백분율은 질량을 기초로 표시되었다.

하기 약어가 사용되었다:

MAA : 메타크릴산

AA : 아크릴산

MA_2OA : 메타크릴산 무수물

A_2OA : 아크릴산 무수물

Ac_2O : 아세트산 무수물

AcOH : 아세트산

혼합(Mixed) : $H_2C=CHCOOOCCH_3$, 또는 경우에 따라, $H_2C=C(CH_3)COOOCCH_3$

실시예 1 (비교)

361 g (3.54 mol)의 Ac_2O 및 639 g (7.43 mol)의 MAA (따라서, 몰비 R_0 는 2.1 임)를 재킷에서 자동온도조절된 오일의 순환으로 가열되고, 진공 하에서 기능할 수 있고, 12개의 이론적 플레이트의 분리 효율을 갖는 Multiknit® 구조화된 패킹을 함유하는 증류 컬럼이 장착된 기계 교반 반응기로 도입하였다.

1.09 g의 Topanol A를 저해제로서 반응기에 도입하고, 아세트산 중의 5% Topanol A 및 5% HQ 용액을 저해제로서 컬럼에 도입하였으며, 상기 용액은 2 ml/h의 속도로 반응 동안 내내 균일하게 첨가하였다.

고갈된 공기 (부피비 8% 산소 및 92% 질소)의 살포를, 작동 내내 반응기에서 유지하였다.

형성되는 아세트산을, 형성됨에 따라 점차적으로 제거하였다. 증류된 첫 번째 분획은 99.5% 아세트산으로 구성된다.

95℃에서 6시간 30분 동안의 반응 후, 조 반응 생성물은 하기의 조성을 가진다:

[표 1]

AcOH	0.5%
Ac_2O	0.06%
MAA	11.8%
혼합(Mixed)	4.6%
MA_2OA	81.6%
부산물	1.44%
전체	100%

조 생성물에 함유된 MA_2OA 의 양 (반응의 마지막에 계량하여 측정)은 485 g이었다.

따라서, Ac_2O의 MA_2OA 및 혼합(Mixed)으로의 전환도는 96.5%이다.

MAA/Ac_2O 최종 몰비 R_f 는 2.1이고; 이는 초기 몰비와 동일하다.

그 후, 수득한 조 생성물을, 그로부터 잔류 MAA 및 혼합을 제거하기 위해 첫 번째 분획으로부터 감압 (20 mm Hg) 하에서 분리하였다.

첫 번째 분획의 제거 후 수득한 조 생성물은 96.2% MA_2OA로 구성된다.

실시예 2 (본 발명)

MAA 및 Ac_2O의 동일한 질량 (1000 g)의 전체 초기 충전물을 반응기에 첨가하였으나, 더 많은 양의 MAA 및 더 적은 양의 Ac_2O 를 도입하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같은 방법을 수행하였다.

따라서 초기 충전물은 900 g (10.465 몰)의 MAA 및 100 g (0.98 몰)의 Ac_2O (초기 몰비 R_0 10.7)로 구성된다.

실시예 1에서와 동일한 저해제를 반응기에 동일한 비율로 도입하였다.

실시예 1에서와 동일한 저해제 용액을 컬럼에 동일한 유속으로 도입하였다.

AcOH가 제거되면서 점차적으로, Ac_2O를 반응 내내 균일하게 도입하여, 반응기 내에서 상기 AcOH에 의해 생긴 모든 공간을 점유하게 한다.

이러한 방식의 수행은 반응 부피의 최적 점유를 가능하게 한다.

95℃에서 6시간 30분 동안의 반응 후, 반응 동안 연속적으로 도입된 Ac_2O 의 양은 408 g이었고, 조 반응 생성물은 하기 조성을 가진다:

[표 2]

AcOH	0.4%
Ac_2O	0.2%
MAA	12.3%
혼합	7.2%
MA_2OA	78.8%
부산물	1.44%
전체	100%

조 생성물에 함유된 MA_2OA의 양 (반응의 마지막에 계량하여 측정함)은, 사용된 시약의 전체 양 1408 g (1000 g + 408 g)에 대해 680 g이다.

최종 몰비 R_f 는 실시예 1에서와 같이 2.1이다.

따라서, MA_2OA의 제조에서의 증가는, 반응 시간을 증가시키지 않고, 동일한 최종 몰비 R_f 로, 실시예 1에 비교하여 40%이다.

따라서, 동일한 반응 부피 (동일한 초기 질량 1000 g)에 대해, 보다 적절한 시약의 분포로, 훨씬 많은 MA_2OA를 제조하였다.

Ac_2O의 MA_2OA 및 혼합으로의 전환도는 97%이다.

첫 번째 분획의 제거 후 수득한 조 생성물은 완전히 투명하고, 중합체가 없으며, 감압 (20 mm Hg) 하에서 증류할 수 있다. 이는 96.4% MA_2OA로 구성된다.

실시예 3 (비교) 및 실시예 4 (본 발명)

실시예 1 및 2에 나타낸 것과 같은 방법을, 메타크릴산을 아크릴산으로 대체하고, 20개의 이론적 플레이트 효율을 갖는 증류 컬럼을 사용하여 수행하였다.

다른 모든 조건은 실시예 1 및 2와 동일하였다.

95℃에서 6시간 30분 동안의 반응의 마지막에, 하기 표를 작성할 수 있었다:

[표 3]

합성 A_2OA	실시예 3 (비교)	실시예 4 (본 발명)
시작 때 충전된 AA (g)	535	735
시작 때 충전된 Ac_2O (g)	361	161

시작 때 충전된 전체 (g)	896	896
반응 동안 연속적으로 도입된 Ac_20	0	335
적동 전체에 걸쳐 충전된 전체 (g)	896	1231
생성된 A_20A (g)	360	497

따라서, 실시예 3에 비교하여 실시예 4에 대한 제조에서의 증가는 38%이다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 보다 높은 제조 효율을 나타내고, 중합 위험이 감소 또는 제거되는, (메트)아크릴산 무수물의 제조 방법이 제시된다. 이러한 방법은 선행 기술의 방법에 비교하여 35% 초과의 제조 효율 증가를 가능하게 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아세트산 무수물을 (메트)아크릴산과 반응시키고, 아세트산이 형성됨에 따라, 아세트산의 전부 또는 일부를 점차적으로 제거하는, (메트)아크릴산 무수물의 배치식(batchwise) 제조 방법으로, 반응 동안 반응 매질 중에 아세트산 무수물, (메트)아크릴산 또는 이들 모두를 도입하여, 제거된 아세트산을 부분적으로 또는 전체적으로 대체하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 도입하는 시약이 아세트산 무수물인 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 아세트산 무수물에 대한 (메트)아크릴산의 초기 몰비 R_0 가 2.5 내지 11 인 방법.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 아세트산 무수물에 대한 (메트)아크릴산의 전체 몰비가 0.5 내지 5 인 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 아세트산이 형성됨에 따라 반응 동안 형성되는 모든 아세트산을 점차적으로 제거하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제거되는 모든 아세트산을 (메트)아크릴산 무수물, (메트)아크릴산 또는 이들 모두로 대체하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 아세트산 무수물, (메트)아크릴산 또는 이들 모두를 반응 내내 연속적으로 도입하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응을 증류 컬럼이 장착된 반응기에서 수행하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 증류 컬럼이 이론적 플레이트 (theoretical plate) 10 개 초과의 분리 효과를 갖는 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 아세트산 무수물과 (메트)아크릴산 사이의 반응을 하나 이상의 중합 저해제의 존재 하에 수행하는 방법.

청구항 11.

제 8 항에 있어서, 하나 이상의 저해제를 반응기에 도입하고, 하나 이상의 저해제를 증류 컬럼에 도입하여, 아세트산 무수물 및 (메트)아크릴산의 반응을 하나 이상의 중합 저해제의 존재 하에 수행하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 하기인 방법:

- 반응기용 저해제를 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀 및 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸, 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택하고;

- 증류 컬럼용 저해제를 하이드로퀴논, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 및 페노티아진, 및 그 혼합물로 구성된 군으로부터 선택함.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 하기인 방법:

- 반응기용 저해제를 0.001중량% 이상의 비율로 초기 시약 충전물에 도입하고;

- 증류 컬럼용 저해제를 반응 내내 증류 컬럼으로 도입함.

청구항 14.

삭제