



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월27일
(11) 등록번호 10-2560093
(24) 등록일자 2023년07월21일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 201/04 (2006.01) C07D 225/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 201/04 (2013.01)
C07D 225/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0161823</p> <p>(22) 출원일자 2019년12월06일
심사청구일자 2021년03월03일</p> <p>(65) 공개번호 10-2021-0071537</p> <p>(43) 공개일자 2021년06월16일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020190052621 A*
US20140114062 A1*
W02004011428 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)</p> <p>(72) 발명자
박진호
대전광역시 유성구 가정로 76
김지연
대전광역시 유성구 가정로 76
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 플러스</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 허정오

(54) 발명의 명칭 **라우로락탐의 제조방법, 이의 합성장치, 이에 의해 제조된 라우로락탐 조성물, 이를 이용한 폴리라우로락탐의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 a) 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 단계, b) 상기 a)단계에서 합성된 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 단계, 및 c) 상기 b)단계에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 비용매에 혼합하여 재결정화하는 단계, 를 포함하는 라우로락탐의 제조방법, 이의 합성장치, 이에 의해 제조된 라우로락탐 조성물, 및 상기 라우로락탐 조성물을 이용한 폴리라우로락탐의 제조방법에 관한 것이다 .

(72) 발명자

서현

대전광역시 유성구 가정로 76

장남진

대전광역시 유성구 가정로 76

명세서

청구범위

청구항 1

a) 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 단계,
 b) 상기 a)단계에서 합성된 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 단계, 및
 c) 상기 b)단계에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하여 재결정화하는 단계,를 포함하고,
 상기 c)단계는 상기 라우로락탐의 양용매에 대한 용해도 및 빈용매에 대한 용해도 차이를 이용하여 라우로락탐을 재결정화하는 것인, 라우로락탐의 제조방법.

청구항 2

제1항에서,
 상기 a)단계에서 베크만 전위반응은 이소프로필사이클로hex산(IPCH)을 포함하는 용매 하에서, 염화시아누르(TCT) 및 염화아연(ZnCl₂)를 포함하는 촉매계를 통하여 사이클로도데카논옥심을 라우로락탐으로 합성하는 것인 라우로락탐의 제조방법.

청구항 3

제2항에서,
 상기 a)단계는 합성된 라우로락탐을 증류하여 상기 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 라우로락탐의 제조방법.

청구항 4

제1항에서,
 상기 b)단계는 상기 촉매계와 라우로락탐에 대한 양용매의 용해도 차이를 이용하여 촉매계를 제거하는 것에 특징이 있는 라우로락탐의 제조방법.

청구항 5

제1항에서,
 상기 양용매는 히드록시기, 아민기 및 싸이올기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기를 함유하는 C1 내지 C4 탄화수소 유기용매인 라우로락탐의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에서,
 상기 양용매 및 빈용매는 혼화성인 것에 특징이 있는 라우로락탐의 제조방법.

청구항 8

제1항에서,
 상기 빈용매는 증류수 또는 탈이온수(deionized water)인 라우로락탐의 제조방법.

청구항 9

제1항에서,

상기 양용매 및 빈용매는 1:1.5 내지 1:3 중량비로 주입되는 라우로락탐의 제조방법.

청구항 10

제1항에서,

상기 재결정화된 라우로락탐을 증발시켜서 액상 및/또는 고상으로 고분자 물질(Heavies)을 제거하고, 기상으로 라우로락탐을 분리하는 단계를 더 포함하는 라우로락탐의 제조방법.

청구항 11

축매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 제1 반응기,

상기 제1 반응기에서 합성된 라우로락탐의 용매를 제거하는 증발기,

상기 증발기에서 용매를 제거한 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 축매계를 제거하는 제2 반응기, 및

상기 제2 반응기에서 상기 축매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하고 상기 라우로락탐의 양용매에 대한 용해도 및 빈용매에 대한 용해도 차이를 이용하여 라우로락탐을 재결정화하는 제3 반응기,를 포함하는 라우로락탐 합성장치.

청구항 12

제11항에서,

상기 제2 반응기에서 석출된 축매계를 제거하는 필터를 더 포함하는 라우로락탐 합성장치.

청구항 13

제11항에서,

상기 재결정화된 라우로락탐에서 고분자 물질(Heavies)을 분리하는 필름 증발기(Film evaporator)를 더 포함하는 라우로락탐 합성장치.

청구항 14

제1항 내지 제5항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 합성된 라우로락탐 조성물.

청구항 15

제14항에서,

상기 라우로락탐 조성물은 베크만 전위반응에 사용된 축매계를 라우로락탐 조성물 총중량에 대하여 5 중량% 이하로 포함하는, 라우로락탐 조성물.

청구항 16

제14항에 따른 라우로락탐 조성물을 음이온 개시제 하에서 음이온 중합하여 폴리라우로락탐을 제조하는 폴리라우로락탐의 제조방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 음이온 개시제는 NaH, n-BuLi, KH 및 LiH로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 폴리라우로락탐의 제조방법.

청구항 18

제16항에서,

상기 음이온 중합은 200 내지 350℃에서 10 내지 60분 동안 진행되는 것인 폴리라우로락탐의 제조방법.

청구항 19

제16항에서,

상기 중합된 폴리라우로락탐의 중량평균분자량은 6,000 초과인 폴리라우로락탐의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라우로락탐의 제조방법, 이의 합성장치, 이에 의해 제조된 라우로락탐 조성물, 이를 이용한 폴리라우로락탐의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 공업상 아미드 화합물을 제조하는 방법은 대응하는 옥심 화합물을 베크만 전위반응을 이용하여 변환시키는 것이다. 예를 들어 라우로락탐은 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응을 통해 합성할 수 있다. 다만, 베크만 전위반응의 공정은 상당히 복잡한 프로세스에 속하고, 촉매로 농황산 및 발연황산이 사용되는데 이들은 강산으로서 고함량이 요구되어 중화 시에 대량의 황산암모늄의 부산물이 발생하는 바, 이를 처리하기 위한 설비를 필요로 하는 한계점이 있다. 또한 베크만 전위반응은 용매 상에서 진행되는데, 상기 용매는 사이클로도데카논옥심의 용해도가 큰 것이어야 하고 상기 촉매인 농황산 및 발연황산과 반응하지 않는 것에 해당하여야 하므로 그 선택에 제약이 있다.

[0003] 한편 지방족 카보네이트계 고분자, 폴리라우로락탐 등의 고분자 물질은 라우로락탐 단량체 등을 음이온 중합하여 합성될 수 있는데, 상기 라우로락탐 단량체의 순도가 중합반응 활성화에 큰 영향을 미친다. 기존에는 베크만 전위반응에서 라우로락탐을 포함하는 반응생성물을 제조하고, 사용된 용매를 증류하여 제거한 뒤 고상 및/또는 액상으로 고분자물질(Heavies)을 제거함으로써 라우로락탐을 정제하였으나, 최종 라우로락탐 생성물에 미량의 촉매가 잔류하여 음이온 중합 반응의 활성을 급격하게 저하시키는 문제가 발생되고 있다. 이에 따라, 베크만 전위반응 후 잔류하는 촉매를 간소화된 공정으로 제거하여 고순도의 라우로락탐을 정제하고 라우로락탐 단량체 등의 음이온 중합 활성을 높일 수 있는 방안이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응을 통해 라우로락탐으로 제조하고, 합성된 라우로락탐을 간소화된 공정으로 정제함으로써 잔류 촉매를 제거하고 고순도의 라우로락탐을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 또한, 상기 라우로락탐의 합성장치를 제공한다.

[0006] 또한, 상기 라우로락탐의 제조방법에 의해 합성된 라우로락탐 조성물을 제공한다.

[0007] 또한, 합성된 라우로락탐에 대하여 음이온 중합반응을 이용하여 높은 전환율로 폴리라우로락탐을 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예는 a) 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 단계, b) 상기 a)단계에서 합성된 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 단계, 및 c) 상기 b)단계에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하여 재결정화하는 단계,를 포함하는 라우로락탐의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 a)단계에서 베크만 전위반응은 이소프로필사이클로헥산(IPCH)을 포함하는 용매 하에서, 염화시아누르(TCT) 및 염화아연(ZnCl₂)를 포함하는 촉매계를 통하여 사이클로도데카논옥심을 라우로락탐으로 합성하는 것일 수 있다.

- [0010] 상기 a)단계는 합성된 라우로락탐을 증류하여 상기 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 b)단계는 상기 촉매계와 라우로락탐에 대한 양용매의 용해도 차이를 이용하여 촉매계를 제거하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 양용매는 히드록시기, 아민기 및 싸이올기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기를 함유하는 C1 내지 C4 탄화수소 유기용매일 수 있다.
- [0013] 상기 c)단계는 상기 라우로락탐의 양용매에 대한 용해도 및 비용매에 대한 용해도 차이를 이용하여 라우로락탐을 재결정화하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 양용매 및 비용매는 혼화성인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 비용매는 증류수 또는 탈이온수(deionized water)일 수 있다.
- [0016] 상기 양용매 및 비용매는 1:1.5 내지 1:3 중량비로 주입될 수 있다.
- [0017] 상기 재결정화된 라우로락탐을 증발시켜서 액상 및/또는 고상으로 고분자 물질(Heavies)을 제거하고, 기상으로 라우로락탐을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 다른 일 구현예는 촉매계하에서 사이클로도데카논옥시을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 제1 반응기, 상기 제1 반응기에서 합성된 라우로락탐의 용매를 제거하는 증발기, 상기 증발기에서 용매를 제거한 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 제2 반응기, 및 상기 제2 반응기에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 비용매에 혼합하여 재결정화하는 제3 반응기를 포함하는 라우로락탐 합성장치를 제공한다.
- [0019] 상기 제2 반응기에서 석출된 촉매계를 제거하는 필터를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 재결정화된 라우로락탐에서 고분자 물질(Heavies)을 분리하는 필름 증발기(Film evaporator)를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 또 다른 일 구현예는 상기 라우로락탐의 제조방법으로 합성된 라우로락탐 조성물을 제공한다.
- [0022] 상기 라우로락탐 조성물은 베크만 전위반응에 사용된 촉매계를 라우로락탐 조성물 총중량에 대하여 5 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [0023] 또 다른 일 구현예는 상기 라우로락탐 조성물을 음이온 개시제 하에서 음이온 중합하여 폴리라우로락탐을 제조하는 폴리라우로락탐의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 음이온 개시제는 NaH, n-BuLi, KH 및 LiH로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 음이온 중합은 250 내지 350℃에서 10 내지 60분 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 중합된 폴리라우로락탐의 중량평균분자량은 6,000 초과인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 베크만 전위반응을 통해 라우로락탐을 합성한 후, 반응생성물에 잔류하는 촉매계 및 용매를 간소화된 공정만으로 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0028] 정제된 라우로락탐 단량체를 이용하여 높은 전환율로 음이온 중합반응을 수행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 따로 정의하지 않는 경우 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 내용으로 해석되어야 할 것이다. 본 명세서의 도면 및 실시예는 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 쉽게 이해하고 실시하기 위한 것으로 도면 및 실시예에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 내용은 생략될 수 있으며, 본 발명이 도면 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 설명이 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 명세서에서 촉매계란 둘 이상의 화합물을 포함하는 복합 촉매 시스템(Catalyst system), 예를 들어,

주촉매와 조촉매를 포함하는 촉매 시스템을 의미하는 것일 수 있다.

- [0032] 이하, 일 구현예에 따른 라우로락탐의 제조방법을 설명한다.
- [0033] 상기 라우로락탐의 제조방법은 a) 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응(Bechmann rearrangement)을 통해 라우로락탐으로 합성하는 단계, b) 상기 a)단계에서 합성된 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 단계, 및 c) 상기 b)단계에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하여 재결정화하는 단계를 포함한다.
- [0034] 상기 a)단계는 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응을 통해 라우로락탐으로 합성하는 단계로서, 상기 베크만 전위반응은 용매 하에서 염화시아누르(TCT, Cyanuric chloride) 및 염화아연(Zinc chloride, ZnCl₂)를 포함하는 촉매를 통하여 사이클로도데카논옥심을 라우로락탐으로 합성하는 것일 수 있다.
- [0035] 구체적으로 상기 a)단계에서 베크만 전위 반응은 70 내지 130℃, 종계는 90 내지 110℃, 더 종계는 95 내지 100℃의 온도에서, 1 내지 20분, 종계는 5 내지 20분, 더 종계는 5 내지 15분 동안 진행되는 것일 수 있다. 상기 반응에서 반응온도가 과도하게 높으면 고분자물질(Heavies) 등의 부산물이 많이 발생하며, 너무 낮으면 반응속도가 충분히 빠르지 못하므로 상업공정에 적용하기 어렵다. 또한 반응시간이 1분 미만이면 사이클로도데카논옥심이 라우로락탐으로 충분히 전위될 수 없고, 20분을 초과하면 부반응이 과도하게 발생하여 바람직하지 않다.
- [0036] 한편, 베크만 전위반응은 케토옥심이 산아미드로 바뀌는 전위반응을 의미하며, 특히 본 발명에서는 상기 사이클로도데카논옥심이 라우로락탐으로 전위되는 반응을 의미할 수 있다.
- [0037] 상기 촉매계는 염화시아누르(TCT, Cyanuric chloride) 및 염화아연(Zinc chloride, ZnCl₂)를 포함할 수 있고, 염화시아누르 등을 주촉매로 포함하고, 염화아연 등을 조촉매로 상기 주촉매와 함께 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로 사이클로도데카논옥심 100 중량부에 대하여 상기 주촉매 및 조촉매를 각각 0.1 내지 10 중량부, 종계는 0.1 내지 5 중량부, 더 종계는 0.5 내지 2 중량부로 포함할 수 있다. 상기 촉매계의 함량이 너무 낮으면 베크만 전위반응을 충분히 진행할 수 없고, 촉매계의 함량이 과도하게 높으면 반응이 종료된 이후에 반응 생성물에 촉매계 물질이 높은 함량으로 잔류하므로 정제단계에서 이를 효과적으로 제거하기 어렵다.
- [0038] 보다 구체적으로 상기 촉매계는 염화시아누르 및 염화아연을 2:1 내지 1:1 중량비, 종계는 1.5:1 내지 1:1 중량비, 더 종계는 1.3:1 내지 1:1 중량비로 포함할 수 있다. 이에, 베크만 전위반응에 제한되는 수분함량에 따른 전환율 감소현상을 억제하여 라우로락탐을 효과적으로 합성할 수 있고, 반응 종료 후 반응생성물에 잔류하는 촉매계를 간소화된 공정만으로 용이하게 제거할 수 있다.
- [0039] 상기 용매로는 예를 들어 이소프로필사이클로헥산(IPCH)을 포함하는 유기용매인 경우 바람직하다. 상기 용매는 비극성이 강한 특징에 의해 베크만 전위반응을 이용하여 성공적으로 사이클로도데카논옥심을 라우로락탐으로 제조하는데 사용될 수 있고, 반응 생성물과 비점(boiling point)차가 큰 특징에 의해 반응 생성물을 증류하여 용매를 쉽게 제거할 수 있다. 따라서 고순도의 라우로락탐을 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 IPCH를 포함하는 유기용매는 사이클로도데카논옥심 100 중량부에 대하여 30 내지 50 중량부로 사용될 수 있다. 상기 함량범위로 포함되는 경우 사이클로도데카논옥심의 베크만 전위반응이 용이하고, 반응 생성물을 증류하여 용매를 쉽게 제거할 수 있다. 따라서 고순도의 라우로락탐을 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0041] 이어서, 상기 b)단계는 상기 a)단계에서 합성된 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 단계로서, 상기 양용매는 C1 내지 C4 탄화수소 유기용매, 종계는 히드록시기, 아민기 및 싸이올기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기를 함유하는 C1 내지 C4 탄화수소 유기용매일 수 있고, 더 종계는 히드록시기를 함유하는 C1 내지 C4 탄화수소, 또는 C1 내지 C4 알코올일 수 있다.
- [0042] 상기 양용매를 혼합하는 경우 상기 촉매계 및 라우로락탐에 대한 양용매의 용해도 차이를 이용하여 촉매계를 제거할 수 있다. 구체적으로 상기 촉매계는 양용매에 용해되지 않으며 고형질 입자로 석출되는 반면, 라우로락탐은 양용매에 대한 용해도가 높으므로 양용매에 실질적으로 모두 용해되어 석출되지 않을 수 있다. 이후 입자로 석출된 촉매계를 필터로 쉽게 제거할 수 있다. 이때 양용매를 너무 적은 양으로 주입하는 경우 일부 라우로락탐이 용해되지 않고 고체로 존재하여 잔류하는 촉매와 함께 필터에서 제거될 수 있어 라우로락탐 수득율이 저하되고, 양용매에 용해되지 않은 일부 라우로락탐이 잔류하는 촉매계와 응집하여 필터를 통과하여 잔류할 수 있다. 반대로 양용매를 너무 많은 양으로 주입하는 경우, 이후 c)단계에서 라우로락탐의 재결정화가 용이하지 않을 수 있다. 따라서 a)단계에서 합성된 라우로락탐과 상기 양용매는 1:4 내지 1:7 중량비로 혼합할 수 있고, 종계는

1:5 내지 1:7, 더 좋게는 1:6 내지 1:7 중량비로 혼합하는 경우 바람직하다.

- [0043] 한편, 본 발명의 명세서에서 양용매(good solvent)는 라우로락탐(solute)과 친화성이 높아서 이를 잘 녹일 수 있는 용매를 의미하고, 빈용매(poor solvent)는 라우로락탐에 대한 친화성이 낮아 이를 잘 용해시키지 않는 용매를 의미할 수 있다.
- [0044] 계속해서, 상기 c)단계는 상기 b)단계에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하여 재결정화하는 것으로, 상기 빈용매는 상기 양용매와 혼화성인 물질이 채택될 수 있으며, 구체적으로 증류수 또는 탈이온수(deionized water)일 수 있다. 상기 빈용매를 혼합하는 경우 상기 라우로락탐의 양용매에 대한 용해도 및 빈용매에 대한 용해도 차이를 이용하여 라우로락탐을 재결정화할 수 있다. 구체적으로 상기 라우로락탐은 양용매에 대한 용해도가 높고 빈용매에 대한 용해도가 낮은 특성을 가지며, 상기 b) 단계에서 라우로락탐이 용해된 양용매에 상기 빈용매를 혼합하는 경우 양용매의 농도가 감소됨에 따라 라우로락탐에 대한 용해도가 감소되고, 그 결과 라우로락탐이 재결정화되어 고체로 석출될 수 있다.
- [0045] 상기 양용매 및 빈용매는, 예를 들어 1:1.5 내지 1:3 중량비, 좋게는 1:2 내지 1:3 중량비, 더 좋게는 1:2 내지 1:2.5 중량비로 주입될 수 있다. 빈용매 대비 양용매를 과도한 함량으로 주입하는 경우 라우로락탐 일부가 고체로 석출되지 못하고 양용매에 용해된 상태로 존재할 수 있으며, 정제된 라우로락탐의 수득율이 낮아질 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0046] 이어서, 상기 재결정화된 라우로락탐을 증발시켜 액상 및/또는 고상으로 고분자물질(Heavies)을 제거하고, 기상으로 라우로락탐을 분리하는 단계를 더 진행할 수 있다. 그 결과로서 고순도의 라우로락탐을 정제할 수 있으므로 바람직하다.
- [0047] 상기 증발은, 예를 들어 필름 증발기(film evaporator)에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 한편, 필름 증발기는 혼합되어 있는 물질(액체)에서 증류 반응을 통해 필요한 물질을 고순도로 얻어내는데 사용되는 증발 장치이다. 즉, 액체 혼합물을 물리적 힘에 의해 얇은 필름(박막)을 형성하여 혼합물의 표면적을 극대화함으로써 증발률을 높일 수 있고 고순도로 물질을 분리할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 전술한 라우로락탐 제조 방법을 따르는 라우로락탐 합성장치를 제공할 수 있다. 이 경우 상기 라우로락탐 제조방법에서 언급한 내용과 실질적으로 동일한 기술적 사상에 해당하므로 사용되는 물질, 반응 조건 등은 전술한 내용과 실질적으로 동일하게 해석되어야 함은 물론이다.
- [0050] 이하, 다른 일 구현예에 따른 상기 라우로락탐 합성장치에 대해서 설명한다.
- [0051] 본 발명에 따른 라우로락탐 합성장치는 촉매계하에서 사이클로도데카논옥심을 베크만 전위반응을 통해 라우로락탐으로 합성하는 제1 반응기, 상기 제1 반응기에서 합성된 라우로락탐에서 용매를 제거하는 증발기, 상기 증발기에서 용매를 제거한 라우로락탐을 양용매에 혼합하고 상기 촉매계를 제거하는 제2 반응기, 및 상기 제2 반응기에서 상기 촉매계가 제거된 라우로락탐을 빈용매에 혼합하여 재결정화하는 제3 반응기를 포함한다.
- [0052] 상기 라우로락탐 합성장치는 상기 제2 반응기에서 석출된 고체의 촉매계를 제거하는 필터를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 라우로락탐 합성장치는 재결정화된 라우로락탐에서 고분자 물질(Heavies)을 분리하는 필름 증발기(Film evaporator)를 더 포함할 수 있다.
- [0054] 본 발명에서 언급하는 '반응기', '(필름)증발기' 및 '필터'는 공지된 다양한 반응기, (필름)증발기 및 필터가 사용될 수 있으며, 이의 규격, 사이즈는 공정의 규모, 환경에 따라 적절하게 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 또한, 각 반응기, (필름)증발기 및 필터에서 물질이 유입되거나 물질을 유입시키기 위한 다양한 유입관, 유출관 등이 구비될 수 있으며, 이들의 유입량, 유출량을 조절하기 위한 다양한 장치들 및 이들을 제어하기 위해 다양한 장치들을 사용하는 것은 당업자에게 있어서 적절히 조절될 수 있는 사항이다.
- [0055] 이하, 다른 일 구현예에 따른 상기 라우로락탐의 제조방법으로 합성된 라우로락탐 조성물을 제공한다.
- [0056] 상기 라우로락탐 조성물은 사이클로도데카논옥심의 전환율이 98 내지 99%, 좋게는 99 내지 99.5%, 더 좋게는 99.5 내지 99.9%일 수 있고, 라우로락탐의 선택도가 97 내지 98%, 좋게는 98 내지 99%, 더 좋게는 99 내지 99.5%일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 라우로락탐 조성물은 베크만 전위반응에 사용된 촉매계를 라우로락탐 조성물 총중량에 대하여 5중량

% 이하, 총계는 5중량% 미만, 더 좋게는 3중량% 이하, 가장 좋게는 1 중량% 이하 또는 0.5 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 촉매계의 함량범위를 초과하면 음이온 중합에서 사용하는 음이온 개시제의 활성도를 현저하게 저하시키므로 중합반응의 진행이 용이하지 않다.

[0058] 한편, 상기 라우로락탐 조성물에 포함된 촉매계의 함량은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer)분석계로 측정할 수 있다.

[0059] 이하, 또 다른 일 구현예는 폴리라우로락탐의 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 상기 라우로락탐 조성물을 음이온 개시제 하에서 음이온 중합하는 것을 포함할 수 있다.

[0060] 정제된 라우로락탐 및 임의의 새로운 모노머의 중합(코모노머)은 200 내지 350℃에서 10 내지 60분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 중합 반응은 200 내지 300℃, 총계는 220 내지 250℃에서 10 내지 60분, 총계는 10 내지 50분, 더 좋게는 20 내지 40분 동안 수행될 수 있다.

[0061] 중합된 폴리라우로락탐은, 라우로락탐 함유 폴리머, 예를 들면 코폴리아미드 또는 폴리에테르-블록 아미드일 수 있고, 바람직하게는 폴리아미드 12(나일론 12)일 수 있다.

[0062] 상기 음이온 개시제는 구체적으로 NaH, LiH, KH 및 n-BuLi로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 베크만 전위반응에 사용되는 촉매계 물질은 상기 음이온 개시제의 활성을 현저하게 저하(killing)시키는 것으로 알려져 있으나, 본 발명의 일 구현예에 따른 라우로락탐의 제조방법 및 이에 의한 라우로락탐 조성물은 상기 촉매계 물질을 매우 효과적으로 제거함에 따라, 상기 음이온 개시제 하에서 라우로락탐 단량체를 높은 중합도로 음이온 중합할 수 있다.

[0063] 상기 음이온 중합은 배치식반응기(batch reactor) 또는 연속식반응기(CSTR, PFR 또는 PBR)에서 수행될 수 있고, 총계는 연속식반응기에서 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 중합된 폴리라우로락탐의 중량평균분자량은 6,000을 초과하는 것일 수 있고, 총계는 6,500 내지 14,000, 더 좋게는 8,000 내지 12,000 또는 9,000 내지 11,000일 수 있다.

[0066] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0067] **실시예**

[0068] **제조예 1**

[0069] 100 ml 둥근플라스크에 사이클로도데카논옥심 3 g, 이소프로필사이클로헥산(isopropylcyclohexane) 12 g, 염화시아누르(cyanuric chloride) 0.045 g, 염화아연(zinc chloride) 0.03 g을 투입하였다. 그리고 히팅맨틀을 이용하여 온도를 95℃로 조절하였으며, 200 rpm 이상으로 교반하여 반응시켰다. 반응 완료시간은 5 분이었으며, 사이클로도데카논옥심의 전환율은 99% 이상, 라우로락탐의 선택도는 99% 이상이었다.

[0070] **실시예 1**

[0071] 제조예 1의 생성물 100g을 증발기에 주입하고, 150℃로 증류하여 IPCH를 증발기의 상단(Top)으로 제거했다. 생성된 갈색고체(정제 전 라우로락탐)에 에탄올을 700g 주입하여 플라스크에서 용해시켰다. 부유하고 있는 고체(촉매)는 0.22 μm 필터를 이용하여 제거하였고, 에탄올에 용해된 라우로락탐(LL)에 물을 1,600g 주입하여 LL 고체를 재결정했다. 재결정된 LL은 필터를 사용하여 고체를 분리하고 Film evaporator를 이용하여 하단(bottom)에서 Heavies를 제거하고, 상단(Top)에서 LL을 분리했고, 잔류 촉매 함량 및 LL 수득율을 각각 측정하여 하기 표 1에 기재했다.

[0072] 이어서 제조된 LL을 이용하여, 100ml 둥근플라스크에 LL 50g과 촉매를 LL:NaH:EBS(ethylene bis stearamide):TEOS(tetraethyl orthosilicate):CO₂= 100:0.6:0.36:0.15:0.15 중량비로 투입하고 240℃에서 30분간 음이온 중합 반응을 진행하여 PA 12(폴리아미드 12)를 제조했고, PA 12의 중합도를 하기 표 1에 기재했다.

[0073] **실시예 2**

[0074] 에탄올을 300g 주입한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하여 LL을 분리했고, 잔류 촉매 함량 및 LL 수득율을 측정하여 각각 하기 표 1에 기재했다.

[0075] 이어서, 실시예 1과 동일하게 음이온 중합 반응을 진행하여 PA 12를 제조했고, PA 12의 중합도를 하기 표 1에

기재했다.

[0076] **실시예 3**

[0077] 에탄올에 용해된 라우로락탐(LL)에 물을 700g 주입한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하여 LL을 분리했고, 잔류 촉매 함량 및 LL 수득율을 측정하여 각각 하기 표 1에 기재했다.

[0078] 이어서, 실시예 1과 동일하게 음이온 중합 반응을 진행하여 PA 12를 제조했고, PA 12의 중합도를 하기 표 1에 기재했다.

[0079] **비교예 1**

[0080] 제조예 1의 생성물 100g을 증발기에 주입하고, 150℃로 증류하여 IPCH를 증발기의 상단(Top)으로 제거했다. 생성된 갈색고체는 Film evaporator를 이용하여 하단(bottom)에서 Heavies를 제거하고, 상단(Top)에서 LL을 분리했고, 잔류 촉매 함량 및 LL 수득율을 측정하여 각각 하기 표 1에 기재했다.

[0081] 이어서, 실시예 1과 동일하게 음이온 중합 반응을 진행하여 PA 12를 제조했고, PA 12의 중합도를 하기 표 1에 기재했다.

[0082] **비교예 2**

[0083] 에탄올에 용해된 라우로락탐(LL)에 물을 주입하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하여 LL을 분리했고, 잔류 촉매 함량 및 LL 수득율을 측정하여 각각 하기 표 1에 기재했다.

[0084] 이어서, 실시예 1과 동일하게 음이온 중합 반응을 진행하여 PA 12를 제조했고, PA 12의 중합도를 하기 표 1에 기재했다.

[0086] * 잔류 촉매 함량 측정 방법

[0087] Laurolactam은 상온에서 고체이기 때문에 합성시 사용된 고체촉매와 구별이 안되지만 150℃에서 녹였을 때, 촉매는 검은색 고체로 남아 있기 때문에 고체촉매의 잔류여부를 확인할 수 있다. 제조예 1에서 제조된 라우로락탐에 잔류하는 촉매는 고온에서 고체로 분리하여 중량을 측정하거나, Laurolactam을 녹일 수 있는 용매를 사용하여 그 함량을 측정한다.

[0088] * 라우로락탐의 수득율 측정 방법

[0089] 제조예 1의 생성물 100g을 GC로 측정하여 Laurolactam의 함량(L₁)을 계산하고, 실시예 1의 Film evaporator의 상단에서 수득되는 Laurolactam의 함량(L₂)을 측정하여 라우로락탐의 수득율(L₂/L₁ * 100, %)을 계산하였다.

[0090] * PA12의 분자량(중합 정도) 측정 방법

[0091] 음이온 중합반응이 완료된 중합반응기에서, 교반기 Torque값을 산출하고, 상기 값을 역산하여 PA12의 중량평균 분자량을 계산하였다.

표 1

[0092]	정제 전 라우로락탐:에탄올 (중량비)	에탄올:물 (중량비)	LL 수득율 (%)	잔류 촉매 함량 (중량 %)	PA12의 중합도 (중량평균분자량)
실시예 1	1:7	1:2.3	80%	Trace (미검출)	10,000
실시예 2	1:3	1:5.3	50%	500 (ppm)	6,000
실시예 3	1:7	1:1	60%	Trace (미검출)	10,000
비교예 1	-	-	90%	1 (중량 %)	중합 안됨
비교예 2	1:7	-	20%	Trace (미검출)	10,000

[0093] 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 3에서는 잔류 촉매를 실질적으로 제거하였고, 정제된 라우로락탐을 이용하여 음이온 중합반응을 진행한 결과 PA12를 제조할 수 있었다. 다만, 본 발명의 바람직한 양용매 및 비용매의 중량

비로 LL을 정제한 실시예 1의 경우 실시예 3에 비해 LL의 수득율이 더욱 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 실시예 2는 정제 전 라우로락탐의 양에 비해 에탄올을 소량으로 투입한 것으로, 에탄올에 용해되지 않은 라우로락탐이 잔류하는 고체 촉매와 함께 필터에서 제거됨에 따라 LL 수득율이 저하되었고, 라우로락탐과 소량의 촉매(500ppm)가 응집된 물질이 필터를 통과하여 잔류함에 따라, 낮은 분자량(6,000)의 PA12가 제조되었다.

[0094] 비교예 1은 본 발명의 양용매 및 비용매를 투입하지 않고 단순히 증발기로 LL을 정제하였으며, 이에 정제된 LL 조성물에 높은 함량으로 잔류하는 촉매에 의해 음이온 중합반응의 음이온 개시제(NaH)의 활성이 저하됨에 따라 PA12의 중합을 진행할 수 없었다. 또한 비교예 2는 물에 비해 에탄올을 과량으로 투입한 것으로, 일부 LL이 고체로 석출되지 못하고 에탄올에 용해된 상태로 존재하여 증발기에서 에탄올과 함께 비발동반되었고, 이에 LL 수득율이 현저하게 저하되어 상업 공정에 적용하기 어렵다는 것을 확인하였다.

[0096] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.