

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07C 249/06

(45) 공고일자 2005년11월23일  
(11) 등록번호 10-0530730  
(24) 등록일자 2005년11월17일

(21) 출원번호	10-1999-7012491	(65) 공개번호	10-2001-0014340
(22) 출원일자	1999년12월29일	(43) 공개일자	2001년02월26일
번역문 제출일자	1999년12월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1998/001415	(87) 국제공개번호	WO 1999/01424
국제출원일자	1998년07월02일	국제공개일자	1999년01월14일

(81) 지정국

국내특허 : 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 97-08357 1997년07월02일 프랑스(FR)

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

(72) 발명자 올리비에장  
프랑스에프-64260아뤼디크루와뒤뷔시

드뤼펠다미앙  
프랑스에프-64000뵈빨라스드라리베라쎄용3

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 이숙주

(54) 유사 무수 매질내 클로로포름중 시클로도데칸의 광화학니트로소화 반응을 통한 시클로도데카논 옥심의 제조방법

요약

본 발명은, 유사 무수 매질에서, 즉 반응 매질 물 함량이 1000 ppm 을 초과하지 않는 조건하에서, 클로로포름에 용해되는 시클로도데카논, 니트로소화제 및 염화수소를 광화학적 반응시키는 것을 포함하는 시클로도데카논 옥심을 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

본 발명은 라우릴락탐의 중합으로 수득된 폴리아미드-12 형의 중합체 분야에 관한 것이다. 더욱 특히 유사 무수 매질에서 클로로포름내 시클로도데칸을 광화학니트로소화시키는 것을 포함하는 시클로도데카논 옥심(라우릴락탐의 반응 중간체)의 제조 방법에 관한 것이다.

광화학적 경로에 의한 시클로지방족 옥심의 제조는 수년 동안 공지되어 왔다. 종래, 시클로알칸을 니트로산화제, 특히 염화니트로실과, 과량의 염화수소 존재하에  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  내지  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에서 광화학적으로 반응시킨다. 히드로클로라이드 형태로 상기 수득된 옥심을 반응 매질로부터 예를 들어 무기 강산을 이용하여 추출시킨다. 상기 옥심을 계속해서 베크만 반응으로 전위(rearrangement) 단계를 수행시켜 대응 락탐을 형성한다.

연속 작업하에 대규모 가공에서 라우틸락탐의 제조는 몇가지 제한 인자에 달려 있다.

광화학니트로산화 단계에서, 광화학적 반응에 직접적으로 관련된 중요한 매개변수는 하기이고, 이들 인자는 광양자의 효능에 직접적인 효과를 갖는다:

- 시클로도데칸이 일반적 반응 온도에서 고체이기 때문에 상기 시클로도데칸을 반드시 용해시켜야 하는 매질의 성질(참조, 예를 들어, DE-A-1,240,074 및 GB-A-1,095,916),
- 옥심의 용해도를 증가시켜, 조사 램프의 외벽에 침착하는 것을 방지하기 위해 반응 매질내에 도입되는 용매의 성질(참조, 예를 들어, FR-A-1,335,823, FR-A-1,553,268 및 GB-A-1,136,747), 및
- 반응 매질의 균질성 및 투명성에 대한 상기 용매의 영향.

종래 상기 상태에서, 반응 매질에서 물 함량의 영향에 대한 참조문은 발견되지 않았다.

출원인은 이제 대규모 광화학니트로산화 단계에서 물 함량의 제한이 시클로도데칸은 옥심의 수율을 상당히 증가시키고, 결국, 하부방향에 위치한 단계의 수익성, 특히 베크만 전위 및 전위 단계에서 사용된 산의 재생의 수익성을 증가시키는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.

그러므로 본 발명의 주제는 유사 무수 매질에서, 즉 반응 매질내 물 함량이 1000 ppm 을 초과하지 않는 조건하에서, 클로로포름에 용해된 시클로도데칸, 니트로산화제 및 염화수소를 광화학적 반응시키는 것을 포함하는 시클로도데칸은 옥심의 제조 방법이다.

본 발명에 따른 방법은 시클로지방족 화합물의 광화학적 니트로산화용으로 공지된 반응 조건하에서 통상 실행된다.

더욱 구체적으로, 본 발명에 따른 방법을 실행하기 위해, 시클로도데칸을 클로로포름에 희석시키고, 용액을 기체성 염화수소로 포화시키며, 니트로산화제를 여기에 첨가하여, 마지막으로, 조사를 광을 이용하여 실행한다.

각 반응물에서 습기 수준은 반응 매질내 전체 물 함량이 50 내지 1000 ppm 및 바람직하게는 250 내지 600 ppm 이도록 선택된다.

반응을 반응기에서 통상 실행하고 각종 반응물을 연속해서 도입한다.

클로로포름내 시클로도데칸의 농도는 통상 0.1 내지 35 중량% 및 바람직하게는 20 내지 30 중량% 이다.

니트로산화제는 염화니트로실, 산화질소 및 염소의 혼합물, 또는 반응 매질에서 염화니트로실을 형성할 수 있는 화합물, 예를 들어 염화수소와 반응하는 알킬 니트라이트로부터 통상 선택된다. 염화니트로실을 바람직하게 사용한다.

니트로산화제의 첨가를 조절하여 반응 매질내 이의 농도가 0.1 내지 25 g/l 및 바람직하게는 1 내지 2 g/l 이도록 한다.

염화수소는 니트로산화제에 대해 과량의 무수 기체의 형태로 통상 도입한다. 이것은 바람직하게는 시클로도데칸의 포화 용액으로 사용한다.

조사는 파장이 500 내지 700 nm 및 바람직하게는 565 내지 620 nm 인 방사선을 방출하는 하나 이상의 수은 또는 나트륨 증기램프(vapour lamp)에 의해 수행된다.

반응을 통상  $-20$  내지  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  및 바람직하게는  $+10$  내지  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  온도에서 실행시킨다.

반응을 통상 예를 들어 하나 이상의 재순환 펌프를 이용하여 격렬히 교반시키면서 실행시킨다.

반응 매질내 시클로도데카논 옥심의 농도는 광화학니트로소화 동안 통상 15 중량% 를 초과하지 않아야 한다.

조사된 반응 혼합물을 계속해서 빼내고, 강산, 바람직하게는 농도 80 중량% 초과 황산으로 10 내지 50 °C, 바람직하게는 약 20 내지 25 °C 온도에서 추출한다.

상기 형성된 시클로도데카논 옥심을 계속해서, 라우틸락탐을 형성하기 위해 황산의 존재하에 베크만 전위 단계를 수행한다.

하기 실시예는 본 발명을 증명할 것이다.

실시예 1

a - 광화학니트로소화

클로로포름내 시클로도데칸의 용액(450 g/l; 1 l/h), 포화 무수 기체성 염산 및 염화니트로실을 계속해서 400 와트 전력 및 595 nm 부근에서 최대 방사선을 방출하는 나트륨 증기 램프가 장착된 2 리터 (작업 부피) 반응기속에 도입한다. 염화니트로실 유량을 조절하여 반응기속의 농도를 2 g/반응 매질 l 로 유지시킨다. 반응 매질내 물 함량은 300 ppm 이다.

반응기로부터 발산하는 유출 기체를 콘덴서(용매의 회수) 및 수산화나트륨 용액을 함유하는 살포기(염산의 포착)로 보낸다.

매질을 계속해서 약 1.1 l/h 속도로 빼낸다.

정지 조건하에서, 0.63 몰/h 의 시클로도데카논 옥심, 0.023 몰/h 의 모노클로로시클로도데칸, 0.0105 몰/h 의 클로로시클로도데카논 옥심 및 0.001 몰/h 의 디클로로시클로도데칸이 형성된다.

1 시간 후 전환된 시클로도데칸의 몰수는 0.670 이다.

시클로도데카논 옥심에 대한 물 선택성은 반응된 시클로도데칸을 기준으로 측정시 0.94 이다.

상기 조건하에서, 시간당 옥심의 생산성은 1295 g/KW 이다(램프의 광 경로길이: 6.7 cm; 에너지 효율 = 24 %).

b - 베크만 전위

a 단계에서 빼내어진 반응 매질을 98.5 % 황산으로 처리하여 이로부터 시클로도데카논 옥심을 추출시킨다. 침강분리후, 회수된 황산 용액은 36 중량% 의 옥심을 포함한다.

200 g 의 상기 황산 옥심 용액을 1 시간 동안 155 °C 에서 교반시키면서 유지된 100 g 의 98.5 % 황산에 도입한다. 혼합물을 계속해서 30 분 동안 160 °C 에 방치시킨다.

71.28 g 의 라우틸락탐을 회수한다(몰 수율: 99 %).

전체 물 수율(광화학니트로소화 + 전위)은 93 % 이다.

실시예 2 (비교)

a - 광화학니트로소화

클로로포름내 시클로도데칸의 용액이 2000 ppm 의 물을 포함하도록 변경된, 실시예 1 의 조건하에서 반응을 실행시킨다. 반응기에 대한 공급물의 상부에 위치된 시클로도데칸 및 클로로포름의 혼합용 장치에서 교반시켜 상기 물의 일부를 용액내 서스펜션으로 유지시킨다.

정지상에서, 0.62 몰/h 의 시클로도데카논 옥심, 0.0226 몰/h 의 모노클로로시클로도데칸, 0.0103 몰/h 의 클로로시클로도데카논 옥심 및 0.00098 몰/h 의 디클로로시클로도데칸을 형성한다.

1 시간 후 전환된 시클로도데칸의 몰수는 0.667 이다.

옥심의 몰 수율은 0.929 이다.

b - 베크만 전위

반응을 실시예 1 의 조건하에서 실행시킨다. 추출후 수득된 황산 용액은 35 중량% 의 옥심을 포함한다.

반응을 완결시킨 경우, 67.9 g 의 라우틸락탐을 회수한다(몰 수율: 97 %).

전체 몰 수율은 90.1 % 이다.

실시예 3 (비교)

a - 광화학니트로소화

90 % 황산 수용액을 추가로 반응기에 연속해서 도입하여, 주입된 부피가 반응 매질의 전체 부피의 10 % 를 나타내도록 변경된, 실시예 1 의 조건하에 반응을 실행시킨다.

연속해서 제거된 반응 매질을 침강분리시킨다. 0.43 몰/h 의 시클로도데카논 옥심 및 0.011 몰/h 의 클로로시클로도데카논 옥심을 수상에서 회수하고, 0.016 몰/h 의 모노클로로시클로도데칸 및 0.0005 몰/h 의 디클로로시클로도데칸을 유기상에서 회수한다.

1 시간 후 전환된 시클로도데칸의 몰수는 0.495 이다.

시클로도데카논 옥심에 대한 몰 선택성은 반응된 시클로도데칸을 기준으로 측정시 0.875 이다.

상기 조건하에서, 시간당 옥심의 생산성은 890 g/kW 이다.

b - 베크만 전위

반응을 실시예 1 의 조건하에서 실행시킨다. 추출후 수득된 황산 용액은 옥심 30 중량% 를 포함한다.

전위의 결과, 68.4 g 의 라우틸락탐을 회수한다(몰 수율: 97 %).

전체 몰 수율은 84.8 % 이다.

(57) **청구의 범위**

**청구항 1.**

반응 매질에서 물 함량이 1000 ppm 이하인 조건하에서, 클로로포름에 용해된 시클로도데칸, 니트로소화제 및 염화수소를 광화학적 반응시키는 것을 포함하는 시클로도데카논 옥심의 제조 방법.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 물 함량이 50 내지 1000 ppm 인 방법.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서, 물 함량이 250 내지 600 ppm 인 방법.

**청구항 4.**

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 니트로소화제가 염화니트로실인 방법.

**청구항 5.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 클로로포름내 시클로도데칸의 농도가 0.1 내지 35 중량% 인 방법.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 니트로소화제의 농도가 반응 매질 중 0.1 내지 25 g/l 인 방법.

**청구항 7.**

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서, 염화수소가 니트로소화제에 대해 과량인 방법.