(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0094473
(43) 공개일자 2019년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/04 (2006.01) *C07C 67/54* (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 67/04 (2013.01)
C07C 67/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7022049
(22) 출원일자(국제) 2018년01월22일
심사청구일자 2019년07월26일
(85) 번역문제출일자 2019년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/051381
(87) 국제공개번호 WO 2018/138025
국제공개일자 2018년08월02일
(30) 우선권주장
17153566.9 2017년01월27일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
미스케, 안드레아
독일 67056 루드빅샤펜 칼-보슈-스트라세 38
플레켄슈타인, 크리스토프
독일 67056 루드빅샤펜 칼-보슈-스트라세 38
플라이쉬하커, 프리데리케
독일 67056 루드빅샤펜 칼-보슈-스트라세 38
(74) 대리인
장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **(메트)아크릴산 노르보르닐 에스테르의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 e) 삼플루오린화붕소를 (메트)아크릴산에 첨가하고, f) 혼합물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고, g) 노르보르넨을 첨가하고, h) 반응 혼합물로부터 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 단리하는 것을 특징으로 하는, 촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 e) 삼플루오린화붕소를 유기 용매에 첨가하고, f) 혼합물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고, g) 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 함유하는 혼합물을 첨가하고, h) 반응 혼합물로부터 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 단리하는 것을 특징으로 하는, 촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C07C 69/54 (2013.01)
C07C 2602/42 (2017.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 삼플루오린화붕소를 먼저 (메트)아크릴산 중에 충전하고,

b) 초기 충전물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고,

c) 노르보르넨을 첨가하고,

d) 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 반응 혼합물로부터 단리하는,

촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법.

청구항 2

a) 삼플루오린화붕소를 먼저 유기 용매 중에 충전하고,

b) 초기 충전물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고,

c) 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물을 첨가하고,

d) 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 반응 혼합물로부터 단리하는,

촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 삼플루오린화붕소가 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 0.1 내지 5 몰%의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 삼플루오린화붕소가 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 0.5 내지 1.5 몰%의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 삼플루오린화붕소가 디에틸 에테레이트, 디메틸 에테레이트 또는 이들의 원하는 임의 혼합물의 형태로 사용되는 것인 방법.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 용매가 에테르, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 또는 이들의 원하는 임의 혼합물인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유기 용매가 (메트)아크릴산인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 반응이 안정화제의 존재하에 이루어지며, 안정화제가 페노티아진, 1종 이상의 페놀계 화합물, 1종 이상의 N-옥실 또는 이들의 원하는 임의 혼합물인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 안정화제가 파라-메톡시페놀 (MEHQ)인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응이 산소의 존재하에 이루어지는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, (메트)아크릴산이 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 100 내지 1000 몰%의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물로부터의 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 단리가 하나 이상의 추출 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물로부터의 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 단리가 증류에 의해 더 휘발성인 화합물들을 분리 제거하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 단리된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 적어도 99 중량%의 순도를 갖는 것인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 제조에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 반응시키는 것을 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 예를 들자면 공중합체를 제조하는 데에 사용되고 있다. 공중합된 형태에 공단량체로서 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 공중합체는 예를 들자면 경화가능 조성물의 성분으로 사용된다. 경화가능 조성물은 접착제, 밀봉재, 인쇄 잉크, 분사가능 인쇄 잉크 및 또한 전자기기용 코팅, 자동차 산업 분야의 코팅에서, 그리고 일반적인 산업 부문에서 사용되고 있다.

[0003] (메트)아크릴산 및 노르보르넨으로부터의 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 제조 방법에 대해서는 선행 기술로부터 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있다. 일반적으로, 산성 촉매의 존재하에 노르보르넨에 (메트)아크릴산이 첨가된다. 적합한 산성 촉매는 예를 들자면 루이스 산(Lewis acid) 예컨대 삼플루오린화붕소 또는 그의 착물이다.

[0004] 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트의 존재하에서의 노르보르넨에의 아크릴산의 첨가가 문헌 [Russian Journal of Organic Chemistry (2010, Vol. 46, pages 628-630)]에 기술되어 있다. 개시되어 있는 예에 따르면, 먼저 노르보르넨, 아크릴산 및 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트를 충전하고, 가열한다. 이후, 분별 증류에 의해 80 %의 수율로 반응 혼합물로부터 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 단리된다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0005] 목적은 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위한 개선된 방법을 가용하게 하는 것이었다. 상기 개선된 방법은 더 높은 선택성, 수율 및 순도로 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 것을 가능케 하는 것이었다. 적은 비용만을 사용하여 높은 순도 및 수율로 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 단리될 수 있는 것 또한 바라는 바였다. 이에 따라, 예를 들어 분별 증류 없이 높은 순도 및 수율로 반응 혼합물로부터 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 단리될 수 있으면 유리하다.

[0006] a) 삼플루오린화붕소를 먼저 (메트)아크릴산 중에 충전하고,

[0007] b) 초기 충전물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고,

[0008] c) 노르보르넨을 첨가하고,

[0009] d) 반응 혼합물로부터 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 단리하는,

[0010] 촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 의해, 상기 목적은 달성된다.

[0011] a) 삼플루오린화붕소를 먼저 유기 용매 중에 충전하고,

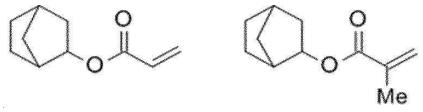
[0012] b) 초기 충전물을 75 내지 110 ℃의 온도로 가열하고,

[0013] c) 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물을 첨가하고,

[0014] d) 반응 혼합물로부터 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 단리하는,

[0015] 촉매로서의 삼플루오린화붕소의 존재하에서 노르보르넨을 (메트)아크릴산과 반응시키는 것에 의해 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법에 의해, 또한 상기 목적은 달성된다.

[0016] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 노르보르닐 아크릴레이트 또는 노르보르닐 메타크릴레이트이다.

[0017] 

[0018] (메트)아크릴산은 아크릴산 또는 메타크릴산이다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산은 일반적으로 매우 순수하다. 매우 순수한 (메트)아크릴산은 적어도 95 중량%의 순도를 가진다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산은 적어도 97 중량%의 순도, 더욱 바람직하게는 적어도 99 중량%의 순도를 가지는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명에 따른 방법에서, (메트)아크릴산은 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 100 내지 1000 몰%, 바람직하게는 105 내지 750 몰%, 특히 바람직하게는 110 내지 250 몰%의 양으로 사용된다.

[0020] 본 발명에 따른 방법에서 (메트)아크릴산이 안정화제 없이 사용될 수 있기는 하지만, 일반적으로 사용되는 (메트)아크릴산은 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물은 일반적으로 (메트)아크릴산 또는 상응하는 에스테르의 중합을 억제하는 작용을 한다.

[0021] 사용되는 (메트)아크릴산에 존재하는 안정화제의 양은 일반적으로 사용되는 안정화제의 특성, 또는 여러 안정화제의 혼합물이 사용되는 경우 사용되는 안정화제들의 특성에 의해 좌우된다. 일반적으로, 사용되는 (메트)아크릴산에 존재하는 안정화제의 양은 50 내지 1000 ppm, 바람직하게는 100 내지 800 ppm, 더욱 바람직하게는 150 내지 300 ppm이다.

[0022] (메트)아크릴산의 중합을 억제하는 안정화제에 대해서는 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터 그들에게 알려져 있다. 공지의 안정화제로는 예를 들면 구리 (메트)아크릴레이트, 구리 디티오카르바메이트, 페노티아진, 페놀계 화합물, N-옥실, 페닐렌디아민, 니트로소 화합물, 우레아 또는 티오우레아가 있다. 이러한 안정화제들은 개별적으로, 또는 임의의 원하는 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직한 안정화제는 페노티아진, 페놀계 화합물, N-옥실 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다.

[0023] 페노티아진은 예를 들자면 페노티아진, 비스(α-메틸벤질)페노티아진, 3,7-디옥틸페노티아진, 비스(α-디메틸벤질)페노티아진 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다.

[0024] 페놀계 화합물은 예를 들면 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 예컨대 파라-메톡시페놀 (MEHQ), 피로갈롤, 카테콜, 레소르시놀, 페놀, 크레졸, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다. 바람직한 페놀계 화합물은 파라-메톡시페놀 (MEHQ), 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다. 파라-메톡시페놀 (MEHQ)이 특히 바람직하다.

[0025] N-옥실은 예를 들면 디-tert-부틸 니트록시드, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딜-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딜-1옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘옥실, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘옥실, 4,4',4"-트리스-1-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘옥실)포스파이트 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산은 파라-메톡시페놀 (MEHQ)에 의해 안정화되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산 중 MEHQ의 양은 바람직하게는 150 내지 300 ppm이다.

[0027] 본 발명에 따른 방법에는 매우 높은 순도를 가지는 노르보르넨이 사용된다. 일반적으로, 적어도 90 중량%의 순도를 가지는 노르보르넨이 사용된다. 적어도 95 중량%의 순도, 더욱 바람직하게는 적어도 97 중량%의 순도를 가지는 노르보르넨이 사용되는 것이 바람직하다. 적절한 순도를 가지는 노르보르넨의 입수에 대해서는 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터 그들에게 알려져 있다.

[0028] 본 발명에 따른 방법에 따라, 삼플루오린화붕소가 먼저 단계 a)에서 (메트)아크릴산 또는 유기 용매 중에 충전된다. 일반적으로, (메트)아크릴산 또는 유기 용매는 액체 상으로 존재하며, 존재하는 액체 상에 삼플루오린화붕소가 첨가된다. 삼플루오린화붕소는 15 내지 50 ℃의 온도에서 먼저 (메트)아크릴산 또는 유기 용매 중에 충전되는 것이 바람직하다. 삼플루오린화붕소는 20 내지 35 ℃의 온도에서 먼저 (메트)아크릴산 또는 유기 용매 중에 충전되는 것이 더욱 바람직하다.

[0029] 삼플루오린화붕소는 바람직하게는 산소의 존재하에서 먼저 (메트)아크릴산 또는 유기 용매 중에 충전된다. 이에 따라, 삼플루오린화붕소는 예를 들자면 산소-함유 기체 예컨대 공기, 희박 공기 또는 건조된 공기의 존재하에서 먼저 (메트)아크릴산 또는 유기 용매 중에 충전될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 맥락에서, 산소의 존재는 대체적으로 유리한 것으로 나타나는데, 결과적으로 사용되는 (메트)아크릴산 및/또는 제조되는 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 중합 억제가 긍정적인 영향을 받기 때문이다.

[0030] 삼플루오린화붕소는 일반적으로 기체 형태 또는 착물로서 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급된다. 삼플루오린화붕소가 기체 형태로 공급되는 경우, 삼플루오린화붕소는 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매 중으로 도입되는 것이 유리하다. 도입은 예를 들면 삼플루오린화붕소와 관련하여 부식 내성인 하나 이상의 침지(immersion) 파이프 또는 노즐을 통하여 이루어질 수 있다. 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매 중으로 기체성 삼플루오린화붕소를 도입하는 것에 의해, 착물 형성이 이루어질 수 있다. 삼플루오린화붕소가 착물로서 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급되는 경우에는, 트랜스착물화(transcomplexation)가 이루어질 수 있다.

[0031] 삼플루오린화붕소 착물의 예는 삼플루오린화붕소 에테레이트, 삼플루오린화붕소 아세토니트릴 착물, 삼플루오린화붕소 수화물, 삼플루오린화붕소 카르복실산 착물 예컨대 삼플루오린화붕소 아세트산 착물 또는 삼플루오린화붕소 (메트)아크릴산 착물, 또는 이들 착물의 원하는 임의 혼합물이다. 바람직한 것은 삼플루오린화붕소 에테레이트이다. 삼플루오린화붕소 에테레이트는 예를 들면 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트, 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트, 삼플루오린화붕소 테트라히드로퓨란 착물 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다. 삼플루오린화붕소 에테레이트 중 바람직한 것은 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트 및/또는 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트이다. 특히 바람직한 것은 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트이다.

[0032] 삼플루오린화붕소가 착물로서 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급되는 경우, 그것은 착물이 용매에 용해되는 경우일 수 있다. 용매는 보통은 착물 형성에 사용되었던 화합물이다.

[0033] 본 발명에 따른 방법에서, 삼플루오린화붕소는 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 0.1 내지 5 몰%의 양으로, 바람직하게는 0.2 내지 2.5 몰%의 양으로, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 몰%의 양으로 사용된다. 이에 따라, 예를 들자면 삼플루오린화붕소는 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 또는 1.4 몰%의 양으로 사용될 수 있다.

[0034] 삼플루오린화붕소가 먼저 충전되는 유기 용매로서 적합한 것은 원칙적으로는 개시 물질, 촉매 및 생성물과 어떠한 원치 않는 반응도 겪지 않음으로써 원치 않는 부산물 형성으로 이어지지 않는 모든 유기 용매이다. 유기 용매의 비점은 표준 압력에서 75 ℃를 초과하는 경우가 유리하다.

[0035] 유기 용매로는 극성 비양성자성 용매, 비극성 비양성자성 용매, (메트)아크릴산, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 또는 이들의 원하는 임의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 극성 비양성자성 용매는 예를 들면 니트릴, 예컨대 아세토니트릴, 니트로 화합물, 예컨대 니트로메탄, 술폭시드, 예컨대 디메틸 술폭시드, 락탐, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, 삼차 카르복스아미드, 예컨대 디메틸포름아미드, 케톤, 디클로로메탄, 트리클로로메탄 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다. 비극성 비양성자성 용매는 예를 들면 에테르, 예컨대 알킬 에테르, 톨루엔 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다. 알킬 에테르는 예를 들면 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 테트라히드로퓨란, 1,4-디옥산 또는 이들의 원하는 임의 혼합물일 수 있다. 유기 용매로서의 노르보르넨의 사용은 유리한 것으로 나타나지 않았다. 바람직한 유기 용매는 (메트)아크릴산, 노르보르닐

(메트)아크릴레이트, 에테르 (1,4-디옥산이 바람직함) 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다.

[0036] 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물이 추가적으로 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급될 수 있다. 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물이 추가적으로 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급되는 경우, 그것은 일반적으로 삼플루오린화붕소가 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 공급되기 전에 이루어진다.

[0037] 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 추가적으로 공급되는 안정화제의 양은 안정화제의 특성 또는 여러 안정화제 혼합물의 특성에 의해 좌우된다. 일반적으로, 추가적으로 공급되는 안정화제의 양은 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산의 양 기준 0.005 내지 0.15, 바람직하게는 0.05 내지 0.15 몰%이다.

[0038] 상기언급된 안정화제들이 안정화제로 사용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 (메트)아크릴산에 이미 존재하는 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다. 이에 따라, MEHQ가 먼저 충전된 (메트)아크릴산 또는 먼저 충전된 유기 용매에 추가적으로 공급되는 것이 바람직하다.

[0039] 바람직한 방법 구성에서, 삼플루오린화붕소는 먼저 (메트)아크릴산, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 또는 1,4-디옥산 중에 충전된다. 여기에서 삼플루오린화붕소는 먼저 기체 형태 또는 착물로서, 바람직하게는 디메틸 에테레이트 또는 디에틸 에테레이트로서 충전된다. 삼플루오린화붕소가 먼저 (메트)아크릴산, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 또는 1,4-디옥산 중에 충전되는 온도는 여기에서 15 내지 50 ℃이다. 상기 온도는 예를 들면 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32 또는 35 ℃일 수 있다.

[0040] 다른-바람직한 방법 구성에서, 삼플루오린화붕소는 먼저 (메트)아크릴산, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 또는 1,4-디옥산 중에 충전된다. 여기에서 삼플루오린화붕소는 먼저 기체 형태 또는 착물로서, 바람직하게는 디메틸 에테레이트 또는 디에틸 에테레이트로서 노르보르넨의 양을 기준으로 하여 0.5 내지 1.5 몰%의 양으로 충전된다. 삼플루오린화붕소가 먼저 (메트)아크릴산, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 또는 1,4-디옥산 중에 충전되는 온도는 여기에서 15 내지 50 ℃이다. 상기 온도는 예를 들면 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32 또는 35 ℃일 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 방법은 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있는 반응기에서 수행될 수 있다. 반응기로는 예를 들면 교반 탱크 반응기, 루프(loop) 반응기, 튜브형 반응기, 또는 이들의 원하는 임의 조합이 사용될 수 있다. 반응기는 일반적으로 금속 물질로 제조되는데, 스테인리스강이 바람직하다.

[0042] 반응기는 자켓(jacket) 가열 및/또는 내장 가열 코일이 구비된 반응기일 수 있다. 반응기는 또한 외장 가열 교환기 및 (펌프를 사용한) 자연 또는 강제 순환을 포함하는 반응기일 수 있다. 반응기 내에서의 혼합은 장치를 교반하는 방식에 의해, 및/또는 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체를 공급 투입하는 것에 의해 이루어질 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 방법은 연속식 또는 배치식으로 수행될 수 있는데, 배치식 수행이 바람직하다. 일반적으로, 바람직한 것은 배치식 반응 체제에 적합한 반응기, 예를 들면 교반 탱크 반응기이다. 다수의 반응기, 바람직하게는 교반 탱크 반응기가 직렬 및/또는 병렬로 연결될 수도 있다. 적합한 반응기 및 그의 상호연결을 선택할 때, 관련 기술분야 통상의 기술자는 그의 일반적인 기술 지식 및 실제적인 고려사항에 따를 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서는, 초기 충전물이 가열된다. 초기 충전물은 75 내지 110 ℃, 바람직하게는 80 내지 105 ℃의 온도, 더욱 바람직하게는 내지 85 내지 100 ℃의 온도로 가열된다.

[0045] 초기 충전물의 가열은 일반적으로 산소의 존재하에 이루어진다. 이에 따라, 예를 들자면 산소-함유 기체 예컨대 공기, 희박 공기 또는 건조된 공기가 가열 동안 초기 충전물에 공급될 수 있다. 가열 동안 초기 충전물에 공급되는 산소-함유 기체는 일반적으로 초기 충전물 상부의 기체 공간에 공급된다. 그러나, 예를 들자면 그를 통하여 산소-함유 기체가 유출되는 하나 이상의 침지 파이프 또는 노즐을 통하여 직접 초기 충전물로 산소-함유 기체가 공급될 수도 있다.

[0046] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서는, 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물이 가열된 초기 충전물에 첨가된다. 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물이 첨가되는 경우, 초기 충전물은 75 내지 110 ℃, 바람직하게는 80 내지 105 ℃의 온도, 더욱 바람직하게는 85 내지 100 ℃의 온도를 가진다.

[0047] 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물은 모두 한번에 또는 점진적으로 가열된 초기

충전물에 첨가될 수 있다. 점진적인 첨가는 연속적 또는 불연속적으로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물은 연속적으로 가열된 초기 충전물에 첨가된다.

[0048] 첨가 속도는 반응열의 발생에 의해 좌우되는데, 초기 충전물의 온도가 20 ℃ 이하만큼, 바람직하게는 10 ℃ 이하만큼, 특히 바람직하게는 5 ℃ 이하만큼 증가하도록 선택되어야 한다.

[0049] 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물의 연속적인 첨가는 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있는 전달 수단에 의해 수행될 수 있다. 이에 따라, 연속적인 첨가는 예를 들자면 스크류, 컨베이어 벨트, 펌프, 전달 드럼 또는 이들의 원하는 임의 조합을 통하여 수행될 수 있다.

[0050] 노르보르넨은 고체 또는 액체 형태로 가열된 초기 충전물에 첨가될 수 있다. 물론, 관련 기술분야 통상의 기술자라면, 적합한 전달 수단의 선택을 전달될 물질 또는 물질 혼합물의 특성에 맞춘다. 바람직한 것은 액체 형태로 노르보르넨을 가열된 초기 충전물에 첨가하는 것이다. 이를 위하여, 고체 노르보르넨은 용융된다. 이를 위하여 필요한 열 중 일부는 예를 들자면 가열된 초기 충전물과의 열적 통합에 의해, 예를 들면 가열된 초기 충전물로부터의 폐열을 통하여 수득될 수 있다. 액체 노르보르넨은 이후 가열된 라인 및/또는 전달 수단을 통하여 가열된 초기 충전물에 첨가될 수 있다.

[0051] 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물은 일반적으로 액체 형태로 가열된 초기 충전물에 첨가된다. 이를 위하여, 노르보르넨은 고체 또는 액체 형태로 액체 (메트)아크릴산에 용해될 수 있다. 노르보르넨 및 (메트)아크릴산 이외에, 혼합물은 1종 또는 여러 안정화제의 혼합물도 포함할 수 있다. 일반적으로 이미 1종 또는 여러 안정화제의 혼합물을 포함하는 (메트)아크릴산이 사용되기는 하지만, 추가적으로 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물을 혼합물에 공급하는 것이 유리하다. 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물에 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물이 추가적으로 공급되는 경우, (메트)아크릴산에 이미 존재하는 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물을 사용하는 것이 유리하다.

[0052] 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물에 추가적으로 공급되는 안정화제의 양은 안정화제의 특성 또는 여러 안정화제 혼합물의 특성에 의해 좌우된다. 일반적으로, 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물에 추가적으로 공급되는 안정화제의 양은 혼합물에 존재하는 (메트)아크릴산의 양을 기준으로 0.005 내지 0.15, 바람직하게는 0.05 내지 0.15 몰%이다.

[0053] 상기언급된 안정화제들이 안정화제로 사용될 수 있으며, MEHQ가 바람직하다.

[0054] 가열된 초기 충전물에 대한 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물의 첨가는 유리하게는 산소의 존재하에 이루어진다. 이를 위하여, 산소-함유 기체는 가열된 초기 충전물에, 가열된 초기 충전물 상부의 기체 공간에, 첨가 라인에, 및/또는 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물의 공급 스트림에 공급될 수 있다. 산소-함유 기체가 가열된 초기 충전물에, 또는 노르보르넨 또는 노르보르넨과 (메트)아크릴산을 포함하는 혼합물의 공급 스트림에 공급되는 경우, 그것은 예를 들자면 그를 통하여 산소-함유 기체가 유출되는 하나 이상의 침지 파이프 또는 노즐을 통하여 이루어질 수 있다.

[0055] 일반적으로 노르보르넨인 결핍 성분을 반응시킨 후, 본 발명에 따른 방법의 단계 d)에서 반응 혼합물로부터 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 단리된다. 상기 반응 혼합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 내지 c) 후 수득되는 혼합물이다.

[0056] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 추출, 및/또는 저-비점 화합물의 증류 분리 (증류)에 의해 반응 혼합물로부터 단리될 수 있다.

[0057] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 추출에 의해 단리되는 경우, 그것은 하나 이상의 추출 단계를 통하여 이루어질 수 있다.

[0058] 일반적으로, 이와 같은 목적으로 반응 혼합물은 염기의 수용액과 혼합되며, 이후 상이 분리된다. 염기 수용액의 농도는 추출 목적으로 사용되는 일반적인 농도에 상응하며, 넓은 범위에 걸쳐 가변적일 수 있다. 유리한 농도는 적은 수의 일상적인 실험에 의해 관련 기술분야 통상의 기술자가 결정할 수 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터, 또는 실제적인 고려사항을 바탕으로 그들에게 알려져 있다.

[0059] 염기는 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 수산화칼슘, 암모니아, 탄산칼륨 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다. 바람직하게는, 염기는 수산화나트륨이다. 염기의 수용액은 또한 추가적인 염을 포함할 수 있다. 추가적인 염은 예를 들면 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄, 황산암모늄 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다. 추가적인 염은 염화나트륨인 것이 바람직하다. 추가적인 염의 양은 추출 목적으

로 사용될 수 있는 일반적인 양에 상응한다. 유리한 양은 적은 수의 일상적인 실험에 의해 관련 기술분야 통상의 기술자가 결정할 수 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터, 또는 실제적인 고려사항을 바탕으로 그들에게 알려져 있다.

[0060] 염기 수용액의 첨가는 반응 혼합물의 온도가 40 ℃를 초과하여 상승하지 않고 염기 수용액 첨가 후의 pH가 10 내지 14가 되도록 하는 방식으로 이루어진다. 중화의 열은 임의적으로 예를 들면 내장 냉각 코일에 의해, 또는 자켓 냉각에 의해 반응 혼합물을 냉각하는 것에 의해 제거된다. 반응 혼합물이 염기의 수용액과 혼합되는 여기에서의 용기는 그에 따라 부합하여 설계되어야 한다.

[0061] 물에 거의 불용성인 유기 용매가 추가적으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 이는 예를 들자면 염기의 수용액을 첨가할 때 온도 프로파일을 더 잘 조절하는 작용을 할 수 있다. 물에 거의 불용성인 유기 용매는 20 ℃에서 10 g/l의 물 미만, 바람직하게는 20 ℃에서 1 g/l의 물 미만의 수중 용해도를 가진다.

[0062] 반응 혼합물:염기 수용액의 비는 넓은 범위에 걸쳐 가변적일 수 있다. 유리한 비는 적은 수의 일상적인 실험에 의해 관련 기술분야 통상의 기술자가 결정할 수 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터, 또는 실제적인 고려사항을 바탕으로 그들에게 알려져 있다.

[0063] 이후의 세척은 상 분리 후 반응 혼합물로부터 미량의 염기 및/또는 염을 제거하는 데에 유리할 수 있다. 이를 위하여, 반응 혼합물은 세척액으로 처리될 수 있다. 세척액은 예를 들면 물이다. 세척액으로서의 물은 염을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 염은 예를 들면 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄, 황산나트륨, 황산알루미늄 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이다. 염의 양은 넓은 범위에 걸쳐 가변적일 수 있다. 유리한 양은 적은 수의 일상적인 실험에 의해 관련 기술분야 통상의 기술자가 결정할 수 있거나, 또는 그들의 일반적인 기술 지식으로부터, 또는 실제적인 고려사항을 바탕으로 그들에게 알려져 있다.

[0064] 공정 공학적인 면에서, 본 발명에 따른 방법의 추출에는, 원래 알려져 있는 어떠한 추출 및 세척 방법 그리고 장치, 예를 들면 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., 1999 Electronic Release, chapter "Liquid - Liquid Extraction - Apparatus"]에 기술되어 있는 것들을 사용하는 것도 가능하다. 예를 들면, 그것은 단일-단계 또는 다단계, 바람직하게는 단일-단계인 추출 및 또한 병류(cocurrent) 또는 향류(countercurrent) 양식인 추출일 수 있다. 추출에 적합한 용기는 예를 들자면 교반 용기, 컬럼 또는 믹서-침강기 장치이다.

[0065] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 추출 후 수득되는 유기 상은 임의적으로 유리한 안정화제 농도를 설정하기 위하여 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물과 혼합된다. 설정될 안정화제 농도는 일반적으로 최종 생성물의 구체적인 세부사항에 따라 달라지는데, 시중에서 구입가능한 알킬 (메트)아크릴레이트의 경우 15 내지 200 ppm의 범위이다. 이에 따라, 30, 50, 80, 100, 120, 150 또는 180 ppm의 안정화제 농도를 설정하는 것이 유리할 수 있다.

[0066] 안정화제로는, 일반적인 페놀계 화합물, 예컨대 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 이들의 원하는 임의 혼합물이 사용된다. 히드로퀴논 모노메틸 에테르 (MEHQ)가 바람직하다.

[0067] 추출 후, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트, 및 임의적으로 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물을 포함하는 유기 상은 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 수득하기 위하여 관련 기술분야 통상의 기술자에게 알려져 있는 방법에 따라 추가적으로 후처리될 수 있다. 이를 위하여, 임의적으로 안정화제 또는 여러 안정화제의 혼합물과 함께, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 예를 들자면 증류 또는 탈거(stripping)에 의해 유기 상의 다른 성분들로부터 분리될 수 있다. 분리된 유기 상 성분, 바람직하게는 유기 용매는 예를 들면 다시 추출에 사용될 수 있다.

[0068] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 저-비점 화합물의 증류 분리에 의해 단리되는 경우, 그것은 하나 이상의 증류 단계로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 미반응 (메트)아크릴산, 임의적으로 유기 용매, 삼플루오린화붕소 및 기타 더 휘발성인 화합물들이 증류에 의해 반응 혼합물로부터 분리된다. 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 저부 분획으로 남아 유지된다. 본 발명에 따른 방법은 더 고-비점인 부산물, 예를 들면 (메트)아크릴산의 이량체화에 의해 형성되는 부산물의 형성을 최소화하며, 그 결과 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 분별 증류가 생략될 수 있다.

[0069] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 자체가 증류에 의해 단리될 필요가 없으며 고순도로 저부 분획으로서 축적되기

때문에, 간단한 장치에서 저-비점 화합물의 증류가 이루어질 수 있다.

[0070] 저-비점 화합물의 증류 분리를 위한 적합한 장치는 일반적으로 액체 성분을 포함하는 반응 혼합물의 증류 분리를 위한 모든 장치이다. 적합한 장치에는 기포-캡 트레이(tray), 체 플레이트, 체 트레이, 구조화된 충진물 또는 무작위 충진물이 장착될 수 있는 트레이 컬럼과 같은 증류 컬럼, 또는 박막 증발기, 강하 필름 증발기, 강제 순환 증발기, 삼베이(Sambay) 증발기 등과 같은 회전 밴드(spinning band) 컬럼 증발기, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0071] 하나 이상의 증발 단계가 연속하여 연결될 수 있다. 증류 단계들은 동일하거나 서로 다른 장치에서 이루어질 수 있다.

[0072] 저-비점 화합물의 증류 분리를 위한 적합한 온도 및 압력 범위를 선택할 때, 관련 기술분야 통상의 기술자라면 분리 작업의 물리적 조건 (예를 들면 증기압 곡선)에, 그리고 그의 일반적인 기술 지식 및 실제적인 고려사항에 따를 수 있다.

[0073] 추출과 증류를 조합하는 것이 가능하다. 이에 따라, 반응 혼합물은 예를 들자면 먼저 추출에 적용된 후, 이어서 증류에 적용될 수 있거나, 또는 그 반대도 마찬가지이다. 추출과 증류를 조합할 때에는, 일반적으로 저-비점 화합물을 분리하기 위하여 반응 혼합물을 먼저 증류에 적용하는 것이 바람직하다. 저-비점 화합물을 분리한 후 수득되며 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 저부 분획은 이후 추출에 의해 추가적으로 후처리될 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 방법은 높은 순도 및 높은 수율로 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 제조하는 것을 가능케 한다. 예컨대, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 적어도 99 중량%의 순도로 단리될 수 있다. 이와 같은 경우, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 수율은 적어도 90 %이다.

[0075] 유리하게도, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 자체는 높은 순도를 달성하기 위하여 어떠한 증류 또는 정류 정제에 적용될 필요도 없다. 이미 언급한 바와 같이, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 추출 및/또는 저-비점 화합물의 증류 분리에 의해 고순도로 단리될 수 있다. 이는 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 제조 및 단리가 상대적으로 간단한 장치에서 이루어질 수 있다는 추가적인 장점을 가진다. 단리 동안의 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 열적 스트레스도 감소되며, 그 결과 부산물의 형성이 최소화될 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 색수(color number)를 감소시키기 위해서는, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 증류되는 것이 유리할 수 있다. 이를 위하여, 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 예를 들면 증류에 의해 바로 반응 혼합물로부터 단리될 수 있다. 노르보르닐 (메트)아크릴레이트가 추출 및/또는 저-비점 화합물의 증류 분리에 의해 단리된 경우, 그와 같이 수득된 노르보르닐 (메트)아크릴레이트 역시 증류에 적용될 수 있다.

[0077] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 노르보르닐 (메트)아크릴레이트는 그의 높은 순도를 고려할 때 단일- 또는 공중합체의 제조에 특히 적합하다.

[0078] 공중합된 형태로 노르보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함하는 공중합체는 경화가능 조성물의 성분으로서 적합하다. 그와 같은 경화가능 조성물은 예를 들면 압력-감지 접착제, 인쇄 잉크, 특히 스크린-인쇄 잉크, 분사가능 인쇄 잉크 및 또한 페인트, 특히 프라이머(primer), 탑코트, 베이스코트 또는 클리어코트에서 사용하기에 적합하다. 그와 같은 경화가능 조성물은 또한 LCD 및 LED 디스플레이용 코팅, 유리 병 특히 맥주 병용 코팅, 플라스틱 병 특히 샴푸 병용 코팅, 감열지(thermal paper)용 코팅 및 반사 필름용 코팅에서 사용하기에도 적합하다.

[0079] 반대로 언급되지 않는 한, ppm으로 나타내는 모든 표시는 각 총 중량과 관련된다.

[0080] 반대로 언급되지 않는 한, 중량 백분율 (중량%)로 나타내는 모든 표시는 각 총 중량과 관련된다.

[0081] 노르보르닐 (메트)아크릴레이트의 순도 측정은 실험 부문에 표시되어 있는 바와 같이 기체 크로마토그래피에 의해 수행하였다.

[0082] 실험 부문:

[0083] 순도는 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 샘플을 위한 용매로는 알드리치(Aldrich) 사의 순도 99.8 % 디클로로메탄을 사용하였다. 장치로는, FID 검출기가 구비된 휴렛 패커드(Hewlett Packard) 사의 기체 크로마토그래피 (7890B) 및 아길렌트(Agilent) 사의 50 m CP-Sil 5 CB 50 m * 0.25 mm * 0.25 ㎛ 컬럼을 사용하였다. 하기를 온도 프로그램으로 설정하였다: 60 ℃ 개시, 이후 15 ℃/분으로 280 ℃까지, 280 ℃에서 1분, 총 가동

시간 15.7분.

[0084] 하젠(Hazen) 색수는 하치 레인지(Hach Lange) 사의 색수 측정 기기 (LICO 620)를 사용하여 측정되었으며, DIN 5033에 상응하는 표준 광원 C 및 2 ° 표준 관측자(observer)에 대하여 계산하였다.

[0085] 사용된 개시 물질:

[0086] <표>

	공급처	순도	안정화
순수 메타크릴산	바스프 사	>99.5%	200 ± 20 ppm MEHQ
순수 아크릴산	바스프 사	>99.5%	200 ± 20 ppm MEHQ
노르보르넨	알드리치 사	>99%	
BF3 디메틸 에테레이트	알드리치 사	59-61% BF3	
MEHQ	알드리치 사	>99%	
디옥산	알드리치 사	>99.5%	
DCM	바스프 사	>98%	
NaOH	베른트크라프트 사	초순수	
NaCl	베른트크라프트 사	>99%	

[0087]

[0088] 실시예 1: 노르보르닐 아크릴레이트 초기 충전을 사용한 노르보르닐 아크릴레이트:

[0089] 5 ml의 노르보르닐 아크릴레이트를 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 250 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 0.5 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (280 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 90-92 ℃가 되도록 노르보르넨 40 g, MEHQ 0.1 g 및 아크릴산 61.5 g의 용액을 적가하였다. 그 온도에서 추가 1시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 300 ml의 디클로로메탄 및 200 ml의 12.5 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 100 ml의 12.5 % NaOH 용액으로 유기 상을 1회 더 추출하고, 상 분리 후 농축하였다. 99.5 중량%의 순도로 71.6 g의 생성물 (94.5 % 수율)을 수득하였다. 7 mg의 MEHQ를 사용하여 생성물을 안정화하였다. 색수는 145 하젠이었다.

[0090] 실시예 2: 디옥산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 아크릴레이트:

[0091] 5 ml의 디옥산을 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 250 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 0.5 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (280 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 90-92 ℃가 되도록 노르보르넨 40 g, MEHQ 0.1 g 및 아크릴산 61.5 g의 용액을 적가하였다. 그 온도에서 추가 1시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 300 ml의 디클로로메탄 및 200 ml의 12.5 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 100 ml의 12.5 % NaOH 용액으로 유기 상을 1회 더 추출하고, 상 분리 후 농축하였다. 99.5 중량%의 순도로 65.5 g의 생성물 (92.8 % 수율)을 수득하였다. 7 mg의 MEHQ를 사용하여 생성물을 안정화하였다. 색수는 74 하젠이었다.

[0092] 실시예 3: 디옥산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 메타크릴레이트:

[0093] 7.5 ml의 디옥산을 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 500 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 0.9 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (500 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 90-95 ℃가 되도록 노르보르넨 75.1 g, MEHQ 0.22 g 및 메타크릴산 138 g의 용액을 적가하였다. 그 온도에서 추가 1시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 200 ml의 디클로로메탄 및 300 ml의 12.5 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 100 ml의 12.5 % NaOH 용액으로 유기 상을 1회 더 추출하고, 상 분리 후 각 회 100 ml의 물로 또 다시 2회 추출하여, 상을 각각 분리한 후, 유기 상을 농축하였다. 99.7 중량%의 순도로 136 g의 생성물 (94.7 % 수

율)을 수득하였다. 13.6 mg의 MEHQ를 사용하여 생성물을 안정화하였다. 색수는 136 하젠이었다.

[0094] 실시예 4: 노르보르닐 메타크릴레이트 초기 충전을 사용한 노르보르닐 메타크릴레이트:

[0095] 5 g의 노르보르닐 메타크릴레이트를 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 500 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 1 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (500 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 95-97 ℃가 되도록 노르보르넨 75.1 g, MEHQ 0.22 g 및 메타크릴산 137.5 g의 용액을 적가하였다. 그 온도에서 추가 1시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 200 ml의 디클로로메탄 및 300 ml의 12.5 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 100 ml의 12.5 % NaOH 용액으로 유기 상을 1회 더 추출하고, 상 분리 후 각 회 100 ml의 물로 또 다시 2회 추출하여, 상을 각각 분리한 후, 유기 상을 농축하였다. 99.9 중량%의 순도로 145 g의 생성물 (97.6 % 수율)을 수득하였다. 14.6 mg의 MEHQ를 사용하여 생성물을 안정화하였다. 색수는 206 하젠이었다.

[0096] 실시예 5: 메타크릴산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 메타크릴레이트:

[0097] 202 g의 메타크릴산, 0.56 g의 MEHQ 및 2.5 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 먼저 노르막(Normag) 사의 부속, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 2 l 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 교반 (500 rpm) 및 공기의 도입 (1 l/h)을 동반하여 혼합물을 가열하고, 내부 온도가 93-97 ℃가 되도록 노르보르넨 275 g 및 메타크릴산 100 g의 용액을 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 추가 3.5시간 동안 교반을 계속하였다. 감압하에서 과량의 산을 증류 제거하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 30 % NaOH (105 g)으로 추출하고, 상을 분리하였다. 250 ml의 물 및 50 ml의 포화 염화나트륨 용액, 및 또한 100 ml의 물 및 150 ml의 포화 염화나트륨 용액을 사용하여 2회의 추가적인 추출 및 상 분리를 수행하였다. 유기 상을 50 mg의 MEHQ와 혼합하고, 미량의 물 및 임의의 메타크릴산을 제거하기 위하여 60 ℃에서 5.5 mbar로 농축한 후, 이어서 여과하였다. 99.4 중량%의 순도로 493.4 g의 생성물 (수율 93.7 %)을 수득하였다. 색수는 81 하젠이었다.

[0098] 실시예 6: 메타크릴산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 메타크릴레이트:

[0099] 54.9 g의 메타크릴산 및 26 mg의 MEHQ를 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 가열가능 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 500 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 0.65 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (500 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 85-105 ℃가 되도록 50의 용융된 노르보르넨을 적가하였다. 94 ℃에서 추가 5.8시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 200 ml의 디클로로메탄 및 20 g의 50 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 각 회 100 ml의 12.5 % 염화나트륨 수용액으로 유기 상을 2회 더 추출하고, 상을 각각 분리한 후, 미량의 물 및 임의의 메타크릴산을 제거하기 위하여 60 ℃에서 5.5 mbar로 유기 상을 농축하였다. 여과 후, 99.6 중량%의 순도로 92 g의 생성물 (96.1 % 수율)을 수득하였다. 색수는 150 하젠이었다.

[0100] 실시예 7: 메타크릴산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 메타크릴레이트:

[0101] 258 g의 메타크릴산, 0.78 g의 MEHQ 및 2.5 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 먼저 노르막 사의 부속, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 2 l 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 교반 (500 rpm) 및 공기의 도입 (1 l/h)을 동반하여 혼합물을 가열하고, 내부 온도가 92-97 ℃가 되도록 노르보르넨 275 g 및 메타크릴산 245 g의 용액을 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 추가 3시간 동안 교반을 계속하였다. 감압하에서 과량의 산을 부분적으로 증류 제거하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 30 % NaOH (122 g)으로 추출하고, 상을 분리하였다. 각 경우 250 ml의 물 및 50 ml의 포화 염화나트륨 용액을 사용하여 2회의 추가적인 추출 및 상 분리를 수행하였다. 미량의 물 및 임의의 메타크릴산을 제거하기 위하여 60 ℃에서 5.5 mbar로 유기 상을 농축한 후, 이어서 여과하였다. 99.8 중량%의 순도로 508.5 g의 생성물 (수율 96.6 %)을 수득하였다. 최종 생성물을 51 mg의 MEHQ로 안정화하였다. 색수는 39 하젠이었다.

[0102] 비교 실시예 1: 노르보르넨 초기 충전을 사용한 노르보르닐 아크릴레이트:

[0103] 40 g의 노르보르넨을 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 250 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하고, 용융시켰다. 0.1 g의 MEHQ 및 0.5 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 먼저 50 ℃의 내부 온도에서 61.5 g의 아크릴산을 적가하였다. 적가가 완료된 후, 내부 온도는 76 ℃이었다. 온도를 90 ℃로 상승시키고, 추가 5시간 동안 교반을 수행하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 300 ml의 디클로로메탄 및 250 ml의 8 % $NaHCO_3$ 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 추가 30 g의 $NaHCO_3$

를 첨가하였다. 상을 분리하여, 250 ml의 8 % $NaHCO_3$ 용액으로 유기 상을 1회 더 추출하고, 상 분리 후 농축하였다. 70.8 중량%의 순도로 55.3 g의 생성물을 수득하였다. 역시 생성물은 마지막으로 안정화되었는가?

[0104] 비교 실시예 2: 아크릴산 초기 충전을 사용한 노르보르닐 아크릴레이트:

[0105] 76.5 g의 아크릴산 및 52 mg의 MEHQ를 먼저 환류 응축기, 자석 교반기, 온도계, 가열가능 적하 깔때기 및 공기 유입구가 구비된 500 ml 4-목 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 0.65 ml의 삼플루오린화붕소 디메틸 에테레이트를 첨가하였다. 공기의 도입 (1 l/h), 교반 (500 rpm) 및 가열을 동반하여 내부 온도가 85-100 ℃가 되도록 50의 용융된 노르보르넨을 적가하였다. 94 ℃에서 추가 5.3시간 동안 혼합물을 교반하였다. 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 20 g의 50 % NaOH 용액과 혼합한 후, 추출하였다. 상을 분리하여, 각 회 100 ml의 12.5 % 염화나트륨 수용액으로 유기 상을 2회 더 추출하고, 상을 각각 분리한 후, 미량의 물 및 임의의 아크릴산을 제거하기 위하여 60 ℃에서 5.5 mbar로 유기 상을 농축하였다. 여과 후, 97 중량%의 순도로 91 g의 생성물 (95.1 % 수율)을 수득하였다. 색수는 34 하젠이었다.