(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
B01J 31/28
B01J 39/18
C08F 8/34

(45) 공고일자 1989년09월30일
(11) 공고번호 89-003703

(21) 출원번호	특1985-0005825	(65) 공개번호	특1987-0001869
(22) 출원일자	1985년08월13일	(43) 공개일자	1987년03월28일

(30) 우선권주장 639980 1984년08월13일 미국(US)

(71) 출원인 더.다우 케미칼 캄파니 리챠드 지.워터맨
미합중국 미시간 48640 미드랜드 애보트 로드 다우센터 2030

(72) 발명자 마이클 제이.파지오
미합중국 미시간 48640 미드랜드군 미드랜드 포리스트뷰 드라이브 4617

(74) 대리인 이병호

심사관 : 신진균 (책자공보 제1653호)

(54) 산 형태의 부분-중화된 강산성 양이온-교환수지의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

산 형태의 부분-중화된 강산성 양이온-교환수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

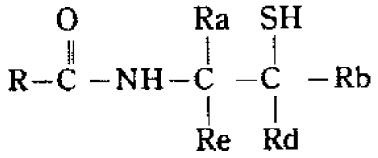
본 발명은 산 형태의 부분-중화된 강산성 양이온-교환수지의 제조방법에 관한 것이다.

이온-교환수지는 현재 페놀 및 카르보닐 화합물로터 비스페놀의 제조시에 촉매로서 사용한다. 예를 들면, 미합중국 특허 제 3, 394, 089호에는 , 2-머캅토에틸아민(2-아미노에탄티올) 같은 C_1 내지 C_4 알킬 머캅토아민으로 부분-중화시킨 강산성 양이온-교환수지의 사용에 대해 기술되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제 3, 760, 006호에는, 산 형태의 불용성 강산성 양이온-교환수지를 타이졸리딘으로 부분-중화시켜 개질시키면 비스페놀 제조용의 개량된 촉매가 수득된다고 기술되어 있다. 후자의 특허에는, 케톤 또는 알데히드, H_2S 및 아지리딘 화합물을 반응시켜 타이졸리딘 화합물을 쉽게 제조할 수있다고 기술되어 있다. 또한, 전자의 특허의 머캅토아민은 H_2S 및 아지리딘(예 : 에틸렌이민)으로부터 제조된다고 알려져있다[참조 : 미합중국 특허 제 3, 944, 561호, 제2란].

부분-중화된 이온-교환수지 촉매는 비스페놀, 특히 비스페놀 A를 통상적으로 제조하는데에 유용하다. 불행하게도, 전술한 촉매를 제조하기 위해 현재 이용되고 있는 공정에는 다소 유해한 아지리딘 화합물을 사용한다. 예를들면, 에틸렌이민은 독성과 부식성이 강하고, 화재와 폭발의 위험성이 있으며 발암물질이라고 기술되어 있다[참조 : The Condensed Chemical Dictionary (9th Edition), page 361]. 이러한 위험성이 있기 때문에, 비경제적이고 위험한 아지리딘 화합물이 필요치 않는 공정을 사용하기 상기 촉매를 제조하는 것이 매우 요구되고 있다.

본 발명은 개질된 양이온-교환수지를 제조하기에 충분한 반응조건하에서 물의 존재하에 양이온-교환수지를 N-(2-머캅토알킬)아미드와 접촉시킴을 특징으로 하여, 수지의 양이온-교환능을 아미노알칸티올로 부분-중화시켜 개실시킨 산 형태의 불용성 강산성 양이온-교환수지를 제조하는 방법에 관한 것이다. 부분-중화된 수지는 아미노알칸티올 잔기를 타이졸리딘 잔기로 전환시키기에 충분한 반응조건하에서 이를 알데히드 또는 케톤과 접촉시킴으로써 더 처리할 수 있다. 아미드를 사용하는 본 발명의 방법은 아지리딘 화합물을 사용하는 공지의 방법보다 덜 위험하며 경제적인 이점이 있다.

N-(2-머캅토알킬)아미드는 미합중국 특허 제 4, 086, 274호에 기술된 방법과 같은 공지의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 상기 특허의 방법에서는 출발 물질로서 옥사졸린을 사용한다. 따라서, 비교적 경제적이며 위험성이 적은 옥사졸린을 출발물질 전구체로서 사용함으로써, 본 발명은 비경제적이며 위험한 아지리딘을 사용하지 않으므로 유리하다. 바람직한 N-(2-머캅토알킬)아미드는 하기 일반식으로 나타낸다.



상기식에서, R, R_a, R_b, R_d 및 R_e는 독립적으로 H, 알킬 또는 아릴이다.

바람직하게는, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이다. 가장 바람직하게는, R은 에틸 또는 메틸이고, R_a, R_b, R_d 및 R_e는 H이다. N-(2-머캅토알킬)아미드는 양이온-교환수지의 강산성 잔기를 원하는 비율로 중화시키기에 충분한 양을 사용한다. 대표적으로, 중화되는 수소이온 1당량당 약 1몰 당량의 N-(2-머캅토알킬)아미드를 사용한다.

본 발명의 공정은 불용성 강산성 양이온-교환 중합체를 개질시키는데에 사용할 수 있다. 적절한 중합체의 예에는 과불화 설폰산 수지, 스티렌-디비닐-벤젠수지를 포스폰화시켜 제조한 강산성 수지 및 미합중국 특허 제 4, 303, 551호와 4, 330, 654호에 기재된 중합체가 포함된다. 바람직한 중합체는 건조중량 1g당 0.5meq이상, 바람직하게는 2,0meq이상의 양이온-교환능을 갖는 방향족 설폰산 수지가 포함된다. 예를들면, 미합중국 특허 제 2, 597, 438호(Bodamer), 제 2, 642, 417호(Wheaton 및 Har

ington) 또는 제 3, 037, 052호(Bortnick)에 기술된 바와같이, 스티렌-디비닐-벤젠수지를 설폰화시켜 제조한 시판용 강산성 수지가 가장 바람직하다. 일반적으로,교환능이 건조중량 1g당 4. 2 내지 5.2meq인 시판용 설폰산 수지는 부분-중화후보다 우수한 수지 촉매가 된다.

본 발명의 공정에서 사용하는 물은 용매로서 작용하며 N-(2-머캅토알킬)아미드를 상응하는 아미노알칸티올로 전환시킨다. 물은 아미드를 상응하는 아미노알칸티올로 전환시키는 데에 충분한 양으로 사용한다. 대표적으로, 공극간격을 포함함 수지 비이드(bead)의 용적당 0.5 내지 3용적의 물을 사용한다. 바람직하게는, 물과 비이드를 동일한 용적으로 사용한다. 가수분해는 거의 정량적이다.

N-(2-머캅토알킬)아미드를 사용하여 중합체를 중화시키는 반응은 중화반응이 진행될 수 있고 중합체가 안정한 상태인 특정한 온도와 압력의 조합하에서 수행될 수 있다. 중화반응의 온도는 80℃ 내지 110℃인 것이 바람직하다. 중화 반응은 환류온도에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다.

촉매를 중화시키는 정도는 광범위하게 변할 수 있다. 수지는 p. p'-비스페놀 A이성체 대 다른 이성체에 대한 선택성을 개선시키는 어떤 정도까지라도 중화시킬 수 있다. 양이온-교환수지의 강산성 그룹의 5 내지 80몰%를 중화시키는 것이 바람직하며, 강산성 그룹의 15 내지 40몰%을 중화시키는 것이 더욱 바람직하다. 특히 유효한 촉매는 초기 교환능이 건조중량 1g당 4.5 내지 5. 2meq인 산 형태의 설폰화 방향족 수지를 중화시켜 교환능의 건조중량 1g당 3.6 내지 4.4meq인 산 형태의 개질된 수지를 수득함으로써 얻는다. 중화정도는 부분-중화 전 및 후에 수지의 이온-교환능을 통상적인 방법(예 : NaOH를 사용하여 적정)으로 측정함으로써 쉽게 확인된다. 본 발명의 중화방법으로 제조할 수 있는 대표적인 촉매는 전술한 미합중국 특허 제 3, 394, 089호에 더욱 상세히 기술되어 있다.

전술한 방법으로 제조한 촉매를 알데히드 또는 케톤과 접촉시켜 아미노알칸티올 중화 잔기를 티아졸리딘 잔기로 전환시킬 수 있다. 따라서, 이러한 추가적인 단계를 사용하여, 예를들면, 미합중국 특허 제 3, 634, 341호와 제 3, 760, 006호에 기술된 것과 같은 촉매를 제조할 수 있다. 아미노알칸티올-함유 촉매를 티아졸리딘-함유 촉매로 전환시키는 반응은 폐환반응이 일어나고 중합체가 안정한 상태인 특정한 온도와 압력의 조합하에서 수행한다. 폐화반응은 25℃ 내지 50℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 폐환반응에는 아미노알칸티올 잔기를 폐환시키는 어떠한 알데히드 또는 케톤도 사용할 수 있다. 대표적인 알데히드와 케톤의 예에는 사이클로헥산온, 메틸 에틸 케톤, 벤즈알데히드 및 메틸 이소부틸 케톤이 포함된다. 바람직한 케톤은 아세톤이다. 알데히드 또는 케톤은 일반적으로 중화된 촉매의 아미노알칸티올 잔기중의 적어도 일부를 폐환시키기에 충분한 양으로 사용한다. 아미노알칸티올 잔기 1몰당 알데히드 또는 케톤 1몰 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 과량의 알데히드 또는 케톤은 폐환반응용 용매로서 사용할 수 있다.

부분-중화된 양이온-교환수지는 공지의 기술을 이용하여 비스페놀을 제조하는데 유효한 촉매이다.

하기 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하는 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 모든 부 및 %는 달리 정의되지 않는한 중량 기준이다.

[실시예 1]

양이온-교환능이 약 1.24meq/H^+ /ml(5.17meq/g 건조중량)인 강산성 양이온-교환수지(상표명 DOWEX®50WX$_4$ 하에 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판) 200ml와 탈이온수 200ml를 약 1l용적의 환저 유리 플라스크에 넣는다. 플라스크를 질소로 정화시킨다. 이어서, 6.7g의 N-(2-머캅토알킬)프로피온아미드를 교반시키면서 포토에 가하고 슬러리를 환류온도(약 100℃)로 가열시킨다. 6시간후 반응혼합물을 실온으로 냉각시키고 여과한다. 이어서, 수지를 200ml의 물로 슬러리화하여 여과 한다. 슬러리호와 여과를 4회 더 반복한다. 수산화나트륨으로 적정시켜 수지를 분석하여 산의 20%가 머캅토에틸아민으로 중화되었음을 나타낸다.

[실시예 2]

사용하는 수지의 양이온-교환능이 약 1.27meq/H^+ /ml(5.12meq/g 건조중량)이고 11.1g의 아미드를 슬러리에 넣는다는 것을 제외한고는 실시예 1의 공정을 반복한다. 분리된 수지를 분석하면 산의 34%가 머캅토 에틸아민으로 중화되었음을 나타낸다.

[실시예 3]

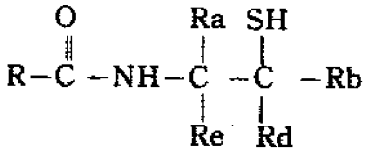
물(10ml), DOWEX ®50WX$_4$ (10ml) 및 1ml의 N-(2-머캅토알킬)프로피온아미드를 환저 유리플라스크에서 슬러리화하고 질소대기하에 환류온도로 가열한다. 5시간후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 여과한다. 이어서, 수지를 실온에서 25ml의 아세톤 속에서 슬러리화한다. 수지를 아세톤 속에서 18시간 동안 방치시킨 후, 여과한다.

디메틸티아졸리딘의 생성은 수지를 수성 수산화나트륨으로 처리하여 수성 상을 염화메틸렌으로 추출시킴으로써 확인한다. 이어서, 회전증발기를 사용하여 감압하에서 유기상으로부터 용매를 제거한다. 잔사를 H^1-NMR으로 분석한다. 분광자료는 디메틸티아졸리딘의 것과 일치한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

양이온-교환수지를 물의 존재하에 하기 일반식 N-(2-머캅토알킬)아미드와 접촉시킴을 특징으로 하여, 수지의 양이온-교화능을 아미노알칸티올로 부분-중화시킴으로써 개질시킨 산 형태의 불용성 강산성 양이온-교환수지를 제조하는 방법.



상기식에서, R, R_a, R_b, R_d 및 R_e는 독립적으로 H, 알킬이다.

청구항 2

제1항에서 있어서, R이 탄소수 1 내지 4의 알킬그룹인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, R이 메틸 또는 에틸이고, R_a, R_b, R_d 및 R_e가 H인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 부분 중화반응을 80 내지 110℃에서 수행하는 방법.