

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C07C 211/58

C07C 209/18

(45) 공고일자 1993년05월26일

(11) 공고번호 특 1993-0004356

(21) 출원번호

특 1989-0017528

(65) 공개번호

특 1990-0009550

(22) 출원일자

1989년 11월 30일

(43) 공개일자

1990년 07월 04일

(30) 우선권주장

P3840618.7 1988년 12월 02일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 아크티엔게젤샤프트 게르하르트 뮐러, 게르하르트 베버

독일연방공화국 바이엘베르크 데 5090 레버쿠젠

(72) 발명자

호르스트 베레

독일연방공화국 데 5068 오덴탈-아이캄프 주르 알텐 린데 12

로타르 자콥

독일연방공화국 데 8190 볼프라차우센 빈니발트스트라세 44

하인즈 울리히 블랑크

독일연방공화국 데 5068 오덴탈 암 게우스펠데 35

디이트마르 마이어

독일연방공화국 데 5060 베르기쉬-글라드바흐 2 인 텐 비센 1

롤란트 부세

독일연방공화국 데 5093 부르샤이드 한데르펠트 8

(74) 대리인

이병호, 최달용

심사관 : 연무식 (책자공보 제3273호)(54) 1, 5-디하이드록시나프탈렌 및 1, 5-디아미노나프탈렌의 제조방법**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

1, 5-디하이드록시나프탈렌 및 1, 5-디아미노나프탈렌의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 가압 알칼리성 가수분해시켜 중간물질 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 제조하는 방법 및 가압 가수분해에서 수득된 중간물질 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 좋아황산암모늄의 존재하에 암모니아로 아미노화시켜 1, 5-디아미노나프탈렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.

1, 5-디하이드록시나프탈렌 및 1, 5-디아미노나프탈렌은 색소의 제조에 중요한 중간체 생성물이다. 1, 5-디아미노나프탈렌은 또한 폴리우레탄의 제조에 중요한 중간체 생성물이다. 고순도의 1, 5-디아미노나프탈렌이 색소의 제조 및 1, 5-나프탈렌 디이소시아네이트(→폴리우레탄)를 수득하기 위한 추가의 공정진행에 필요하므로, 당 분야의 전문가들은 양호한 수율과 목적하는 순도의 생성물을 제공하는 1, 5-디아미노나프탈렌의 제조방법을 개발하는데 관심이 높다.

1, 5-디아미노나프탈렌의 산업적 제조방법에는 2가지의 상이한 방법이 있다: A. 나프탈렌을 니트로화시킨 후 디니트로나프탈렌의 환원; B. 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 열-용해(bake-fusion)시켜 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 좋아황산암모늄의 존재하에 암모니아로 아미노화

[참조:독일연방공화국 특허원 제117,471호: Ullmann's Encyklopädie der technischen

Chemie ("Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry"), 4th edition, volume 17, pages 107/108].

방법 A는, 나프탈렌의 니트로화 반응에서 약 2:1몰비의 두개의 이성체를 함유한 1, 8-디니트로나프탈렌 및 1, 5-디니트로나프탈렌의 혼합물이 형성되므로[참조:Houben-Weyl, 4th edition, volume 10/1, page 494], 이를 이성체를 분리해야 하며, 이들 이성체의 분리에는 상당한 비용이 소요되고 다량의 1, 8-디니트로나프탈렌이 부득이하게 생성되는 심각한 단점을 갖는다.

방법 A는 상기한 단점을 가지므로, 일반적으로 방법 B가 산업에 바람직하다. 지금까지, 방법 B에 의한 1, 5-디아미노나프탈렌의 제조에 필요한 1, 5-디하이드록시나프탈렌은 열-용해, 즉 나프탈렌-1, 5-디설폰산(이나트륨염)을 수산화나트륨과 함께 용해시켜 제조하였다. 또한 열-용해를 가압-용해,

즉 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 가압하에 50% 수산화나트륨 용액(=가압 알칼리성 가수분해)과 함께 가열하여 대체시키기 위한 일반적으로 허용되는 시도를 수행하여 왔다. 그러나 이 공정을 이용한 몇몇 경우에서 사고가 발생한 후, 이 공정은 안전성의 이유로 포기되었다[참조:P.B. Report No.74, 197, pages 54-55; Ullmann's Encyclopædia der technischen Chemie("Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry"), 4th edition, volume 17, page 87].

현재, 가압 알칼리성 가수분해에서 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 실질적으로 증가되는 경우, 즉 7.8:1 내지 적어도 12:1로 증가되는 경우, 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 위협이 없이 가압 용해에 의해 1, 5-디하이드록시나프탈렌으로 전환시킬 수 있음이 밝혀졌다. 과량의 NaOH를 사용하는 경우, 안정성에 대한 위협이 없이 가압 가수분해를 수행할 수 있을 뿐만 아니라, 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌의 질이 이러한 방법의 결과로서 놀랍게도 실질적으로 증진된다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에 따라 과량의 수산화나트륨을 사용한 가압 알칼리성 가수분해(가압 용해)의 결과로서, 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌은 탄르구성성분(클로로벤젠 중에 불용성인 고분자 부산물)을 함유하며 이는 통상량의 수산화나트륨과 함께 열-용해 또는 가압 용해시켜 수득되는 1, 5-디하이드록시나프탈렌에 나타나는 탄르구성성분의 함유율 분획에 해당한다. 이들 탄르구성성분은 1, 5-디아미노나프탈렌을 수득하기 위한 1, 5-디하이드록시나프탈렌의 아미노화 반응에 넘겨, 관련된 정제 방법, 예를 들어 조 1, 5-디아미노나프탈렌의 승화에 의해 1, 5-디아미노나프탈렌으로부터 제거시켜야 한다. 본 발명에 따라 과량의 수산화나트륨과 함께 가압 가수분해에 의해 제조된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 사용하면, 예를 들어 1, 5-나프탈렌디이소시아네이트를 수득하기 위한 추가의 공정 진행 전에 추가의 정제가 필요없는 저함량의 탄르구성성분을 갖는 1, 5-디아미노나프탈렌을 수득한다.

따라서, 본 발명은 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 14 내지 20바의 압력하에 270 내지 290 °C의 온도에서 과량의 수산화나트륨으로 가압 알칼리성 가수분해시키고, 가압 가수분해에서 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 종아황산암모늄의 존재하에 암모니아로 아미노화시켜 1, 5-디아미노나프탈렌을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 가압 알칼리성 가수분해시 수산화나트륨을 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 적어도 12:1, 바람직하게는 14:1 내지 18:1 및 특히 바람직하게는 15:1 내지 17:1인 과량으로 사용함을 특징으로 한다.

동시에, 본 발명은 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 14 내지 20바의 압력하에 270 내지 290 °C의 온도에서 과량으로 수산화나트륨으로 가압 알칼리성 가수분해시켜 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 가압 알칼리성 가수분해시 수산화나트륨을 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 적어도 12:1, 바람직하게는 14:1 내지 18:1 및 특히 바람직하게는 15:1 내지 17:1인 과량으로 사용함을 특징으로 한다.

또한 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 종아황산암모늄의 존재하에 암모니아로 아미노화시키는 반응에서 하기의 신규한 방법을 이용하여 1, 5-디아미노나프탈렌의 질을 더욱 개선시킬 수 있음이 밝혀졌다.

(a) 아미노화 반응에 지금까지 사용된 양보다 많은 양의 암모니아를 사용하고 암모니아 및 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 적어도 6:1, 바람직하게는 6.5:1 내지 12:1 및 특히 바람직하게는 7:1 내지 9:1의 물비로 사용하는 방법; 및 -특히- (b) 아미노화 반응이 완성된 때, 적어도 145°C, 바람직하게는 150 내지 180°C의 온도에서 반응 혼합물을 사용된 1, 5-디하이드록시나프탈렌의 물당 적어도 1.5몰, 바람직하게는 1.55 내지 2몰, 및 특히 바람직하게는 1.6 내지 1.8몰의 수산화나트륨을 첨가하는 방법.

아미노화 반응에서 이들 두가지의 신규한 방법은 수득된 1, 5-디아미노나프탈렌에 추가의 공정 진행에서 심각한 문제를 야기시킬 1-아미노-5-하이드록시나프탈렌이 실질적으로 유리시키는 효과를 갖는다.

따라서 바람직하게는 본 발명은 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 14 내지 20바의 압력하에 270 내지 290°C의 온도에서 과량의 수산화나트륨으로 가압 알칼리성 가수분해시키고, 가압 알칼리성 가수분해에서 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 종아황산암모늄의 존재하에 승압 및 승온에서 암모니아로 아미노화시켜 1, 5-디아미노나프탈렌을 제조하는 방법에 관한 것으로서, (a) 가압 알칼리성 가수분해시 수산화나트륨을 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 적어도 12:1, 바람직하게는 14:1 내지 18:1 및 특히 바람직하게는 15:1 내지 17:1인 과량으로 사용하고, (b) 아미노화 반응을 암모니아/1, 5-디하이드록시나프탈렌의 물비가 적어도 6:1, 바람직하게는 6.5:1 내지 12:1 및 특히 바람직하게는 7:1 내지 9:1인 과량의 암모니아로 수행하며, (c) 아미노화 반응이 완결된 때, 사용된 1, 5-디하이드록시나프탈렌의 물당 적어도 1.5몰, 바람직하게는 1.55 내지 2몰, 및 특히 바람직하게는 1.6 내지 1.8몰의 NaOH를 적어도 145°C, 바람직하게는 150 내지 180°C의 온도에서 반응 혼합물을 가함을 특징으로 한다.

가압 알칼리성 가수분해에 필요한 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 이와 같은 사용 대신에, 나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염은 또한 유리 나프탈렌-1, 5-디설폰산 또는 이의 삼수화물 및 유리산의 중화반응에 필요한 양의 수산화나트륨으로부터의 가수분해 혼합물 중에 동일 반응계에서 생성될 수 있다.

가수분해 혼합물의 후처리는 공지된 방법, 예를 들어 알칼리성 반응 혼합물을 물로 희석시키고, 알칼리성 용액을 무기산(예:염산 또는 황산)으로 중화시킨 후, 침전된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 기계적으로 분리(여과 또는 원심분리에 의해 분리)시켜 수행한다.

또한 수산화나트륨을 가한 후 존재하는 아미노화 혼합물의 후처리 및 1, 5-디아미노나프탈렌의 분리는 공지된 방법, 예를 들어 암모니아 수용액 형태의 반응되지 않은 암모니아를 반응 혼합물로부터 증류제거시키고, 침전된 1, 5-디아미노나프탈렌을 분리(여과 또는 원심분리에 의해 분리)시켜 수행한다.

본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 1, 5-디아미노나프탈렌의 질은 정제된 1, 5-디아미노나프탈렌의

질에 상응한다. 따라서, 본 발명에 따라 수득된 1, 5-디아미노나프탈렌은 추가의 정제없이 반응시켜 포스겐화(phosgenation)에 의해 고수율로 1, 5-나프탈렌 디이소시아네이트를 수득할 수 있다. 본 발명에 따라 수득된 1, 5-디아미노나프탈렌은 타르구성성분을 함유하지 않으므로, 또한 1, 5-디아미노나프탈렌으로부터 제조된 1, 5-나프탈렌 디이소시아네이트는 디이소시아네이트의 제조를 어렵게 할 수 있는 타르 부산물을 함유하지 않는다.

[실시예 1]

나프탈렌-1, 5-디설폰산(이나트륨염)(89중량%) 374g(=1.0몰), 수산화나트륨 600g(15.0몰) 및 물 237g의 혼합물을 2.5 내지 3시간에 걸쳐 1.3l 니켈 오토클레이브(autoclave)중에서 285°C로 교반시키면서 가열하고, 이 온도를 2시간 동안 유지시킨다. 오토클레이브의 함유물을 약 120°C로 냉각시키고, 물 400g을 주입한다. 약 80 내지 90°C의 혼합물을 오토클레이브로부터 다른 반응 용기에 옮기고, 이 용기에서 물 약 1200g으로 희석시켜 전체 중량을 약 2800g으로 한다. 희석된 반응 혼합물을 1시간에 걸쳐 80°C의 물 500g에 교반시키면서 도입하며, 동시에 50중량% 활산 1470g을 도입한다. 반응 혼합물을 80°C에서 추가의 1시간 동안 교반시키고, 2시간에 걸쳐 60°C로 냉각시킨 후, 60°C에서 1시간 동안 교반시킨다. 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 60°C에서 여과시키고, 온수(60°C) 500g으로 3회 세척한 후, 최종적으로 진공하에 건조시킨다. 158g(사용된 나프탈렌-1, 5-디설폰산에 대해 이론치의 96.6%)이 수득된다.

조성: 1, 5-디하이드록시나프탈렌 98.1중량%, 5-하이드록시나프탈렌-1-설폰산 0 내지 0.1중량%, 1-나프톨 0.1 내지 0.5중량%, 나머지는 100중량%이 되게하는 물, Na₂SO₄, Na₂SO₃ 및 비공지된 부산물.

1, 5-디하이드록시나프탈렌(98.1중량%=0.8몰) 130g, 암모니아 102g(6.0몰), 종아황산암모늄 용액(1당 SO₂ 490g=0.4몰) 52ml 및 물 449g의 혼합물을 1.3l 티타늄 오토클레이브 중에서 155°C로 교반시키면서 가열하고 4시간 동안 이 온도에서 교반시킨다. 이어서 50중량% 수산화나트륨 용액(1.28몰 NaOH) 102g를 155°C에서 교반시키면서 주입한다. 반응 혼합물을 70°C로 냉각시키고, 이 온도에서 추가의 1시간 동안 교반시킨다. 이어서 침전된 1, 5-디아미노나프탈렌을 여과시키고, 70°C의 물로 수회 세척한다. 진공하에 건조시켜 1, 5-디아미노나프탈렌(=사용된 1, 5-디하이드록시나프탈렌에 대해 이론치의 86%) 110g을 수득한다.

조성: 1, 5-디아미노나프탈렌 99.0중량%, 1-아미노나프탈렌 0.2중량%, 1-아미노-5-하이드록시나프탈렌 0.0 내지 0.05중량%, 저분자 부산물 0.4중량%, 재(ash) 0.1중량%, 물 0.1중량%, 및 클로로벤젠 중에 불용성인 부산물 0.2중량%.

[실시예 2]

나프탈렌-1, 5-디설폰산(삼수화물)(97.5중량%) 369.2g(=1.0몰), 수산화나트륨 680g(17.0몰) 및 물 165g의 혼합물을 2.5 내지 3시간 동안 1.3l 니켈 오토클레이브 중에서 285°C로 교반시키면서 가열하고, 2시간 동안 이 온도를 유지시킨다. 오토클레이브의 함유물이 약 120°C로 냉각되면, 물 400g을 주입한다. 오토클레이브의 함유물을 80°C 내지 90°C의 온도에서 개방된 반응용기에 옮기고, 이 용기에서 물 1200g으로 희석시켜 전체 중량을 약 2800g으로 한다. 희석된 반응 혼합물을 1시간에 걸쳐 80°C에서 물 500g에 도입하고, 동시에 50중량% 활산 1470g을 도입한다; 혼합물을 1시간 동안 80°C에서 교반시킨 후, 2시간에 걸쳐 60°C로 냉각시키며, 60°C에서 1시간 동안 교반시킨다. 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 60°C에서 여과시키고, 온수(60°C) 500g으로 3회 세척한 후, 진공하에 건조시킨다. 158g(사용된 나프탈렌-1, 5-디설폰산에 대해 이론치의 96.6%)이 수득된다.

조성: 1, 5-디하이드록시나프탈렌 98.1중량%, 5-하이드록시나프탈렌-1-설폰산 0 내지 0.1중량%, 및 1-나프톨 0.1 내지 0.5중량%.

1, 5-디하이드록시나프탈렌(98.1중량%=0.8몰) 130.5g, 암모니아 136g(8.0몰), 종아황산암모늄 용액(1당 SO₂ 490g=0.4몰) 52ml 및 물 449g의 혼합물을 1.3l 티타늄 오토클레이브 중에서 155°C로 교반하면서 가열하고, 4시간 동안 이 온도에서 교반시킨다. 이어서 50중량% 수산화나트륨 용액(1.75몰 NaOH) 140g을 동일한 온도에서 주입한다. 반응 혼합물을 70°C로 냉각시키고, 이 온도에서 추가의 1시간 동안 교반시킨다. 이어서 1, 5-디아미노나프탈렌을 여과시키고, 70°C의 물로 수회 세척한 후, 최종적으로 진공하에 건조시킨다. 1, 5-디아미노나프탈렌(사용된 1, 5-디하이드록시나프탈렌에 대해 이론치의 86%) 110g이 수득된다.

조성: 1, 5-디아미노나프탈렌 99중량%, 1-아미노나프탈렌 0.2중량%, 1-아미노-5-하이드록시나프탈렌 0.0중량부%, 저분자 부산물 0.3중량%, 재 0.1중량%, 물 0.1중량%, 및 클로로포름 중에 불용성인 부산물 0.3중량%.

(57) 청구의 범위

청구항 1

나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염을 14 내지 20바의 압력하에 270 내지 290°C의 온도에서 과량의 수산화나트륨으로 가압 알칼링성 가수분해시키고, 가압 가수분해에서 수득된 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 종아황산암모늄의 존재하에 암모니아로 아미노화시켜 1, 5-디아미노나프탈렌을 제조하는 방법에 있어서, 가압 알칼리성 가수분해시 수산화나트륨을 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 적어도 12:1인 과량으로 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 물비가 14:1 내지 18:1임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 아미노화 반응을 암모니아/1,5-디하이드록시나프탈렌 몰비가 적어도 6:1인 과량의 암모니아로 수행하고, 아미노화 반응이 완결되면 사용된 1,5-디하이드록시나프탈렌의 몰당 적어도 1.5몰의 NaOH를 적어도 145°C의 온도에서 반응 혼합물에 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 암모니아/1,5-디하이드록시나프탈렌의 몰비가 6.5:1 내지 12:1이고 사용된 1, 5-디하이드록시나프탈렌의 몰당 1.55 내지 2몰의 NaOH를 150 내지 180°C의 온도에서 반응 혼합물에 가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

나프탈렌-1,5-디설폰산의 이나트륨염을 14 내지 20바의 압력하에 270 내지 290°C의 온도에서 과량의 수산화나트륨으로 가압 알칼리성 가수분해시켜 1, 5-디하이드록시나프탈렌을 제조하는 방법에 있어서, 가압 알칼리성 가수분해시 수산화나트륨을 NaOH/나프탈렌-1, 5-디설폰산의 이나트륨염의 몰비가 적어도 12:1인 과량으로 사용함을 특징으로 하는 방법.