

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07B 45/02

C07C 309/30

(45) 공고일자 1999년05월15일

(11) 등록번호 10-0185224

(24) 등록일자 1998년12월23일

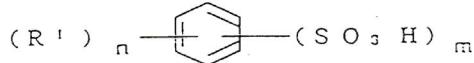
(21) 출원번호	10-1992-0701398	(65) 공개번호	특 1992-0703488
(22) 출원일자	1992년06월12일	(43) 공개일자	1992년12월18일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 91/01372	(87) 국제공개번호	W0 92/06935
(86) 국제출원일자	1991년10월09일	(87) 국제공개일자	1992년04월30일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 및 리히텐스타인 독일 덴마크 스웨덴 불란서 영국 이태리 룩셈부르크 네덜란드 스페인 국내특허 : 카나다 일본 미국 대한민국		
(30) 우선권주장	90-273725 1990년10월12일 일본(JP)		
(73) 특허권자	고니시가가꾸고오교 가부시끼가이사 고니시 기히코 일본국 와까야마肯 와까야마시 고자이까 3쪼메 4방 77고 오가따 에이지		
(72) 발명자	일본국 와까야마肯 와까야마시 와까가와쪼 10-3 야나세 노리오 일본국 와까야마肯 와까야마시 사까에다니 27-9 기따하라 다까유끼 일본국 와까야마肯 와까야마시 미까즈라 561-3		
(74) 대리인	이준구, 박해선		

심사관 : 송재욱

(54) 술품화제 및 술품화법

요약

하기 화학식으로 나타내는 술품화제 및 상기 술품화제를 사용한 방향족 화합물 술품화법.



(상기 식중에서, R¹기는 같거나 다르며 각각 1 내지 3 탄소원자를 갖는 저급알킬기이며, n은 3, 4 또는 5의 정수, m은 1 또는 2의 정수 및 n + m ≤ 60이다.)

명세서

[발명의 명칭]

술품화제 및 술품화법

[기술분야]

본 발명은 술품화제 및 술품화법, 특히 방향족 화합물의 술품화법에 관한 것이다.

[배경기술]

통상적으로, (진한) 황산, 발연황산, 클로로술품산, 황무수물, 디옥산과 SO₃의 첨가물, 아민과 SO₃의 첨가물 등이 화합물이 방향족 고리에 술품산기를 도입함으로써 주로 방향족 화합물 술품화제로 사용된다. 하지만, 상기 술품화제의 사용에는 각종 문제점들이 수반된다. 예를 들어, 황산 또는 발연황산이 사용될 경우, 부산물로 물이 생성되어 결과적으로 전환율이 감소한다. 전환율의 감소를 방지하기 위해 과량의 술품화제를 사용할 필요가 있으며, 결과적으로 대량의 폐산이 생성된다. 반면, 클로로술품산이나 황무수물을 사용하면 폐산이 생성되지 않지만 상기 시약들은 황산 및 발연황산 보다 술품화 및 산화능력이 뛰어나서 술품등의 부산물을 생성하거나 착색된 술품화 생성물을 형성한다. SO₃와의 디옥산 또는 아민의 첨가물은 술품화 능력이 클로로술품산 및 황무수물 보다 크지 않지만 첨가물을 사용하면 폐산이 산출되고 첨가물을 수거하는데 어려움이 있다.

방향족 아민 화합물은, 방향족 아민 화합물 및 화학양론적 양의 황산으로부터 아민의 산성황산염을 제조하고 고체상태나 용매내에서 탈수에 필요한 고온으로 가열하여 아민술품산을 수득하는 소위 베이킹법(baking process)에 의해 술품화된다. 베이킹법은 또한 하기의 문제점이 있다. 염을 고체상태에서 고온으로 가열하는 방법(고체법)은, 산화하기 쉽고 특수반응기를 필요로 하며 반응기를 현저하게 부식시키는 물질에는 유용하지 않다. 반면, 염을 용매내에서 가열하는 방법(용매법)은 산화하기 쉬운 물질에도

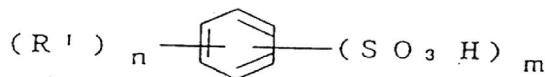
적용할 수 있고, 특수 반응기를 필요로 하지는 않지만 이 방법이 확대된 규모로 시행되고 반응의 속도 조절단계에서 발생하는 용매를 사용한 공비탈수일 경우 대단히 긴 반응시간이 필요하고 생성물의 산화를 야기하므로 정률 증가에 의한 대량생산은 사실상 쉽지 않다.

[발명의 개시]

본 발명의 목적은 종래의 술폰화제 사용으로 부딪혔던 상기의 문제점들을 수반하지 않는 공업적으로 유리한 술폰산 방향족 화합물용 술폰화제 및 이 술폰화제를 사용하여 술폰화 방향족 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

특히, 본 발명의 술폰화제는 화학식 1로 나타내는 트리-, 테트라- 또는 펜타 알킬벤젠술폰산이다.

화학식 1

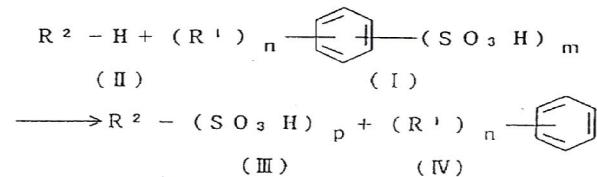


(상기 식중에서, R^1 기는 같거나 다르고 각각 1 내지 3탄소원자를 갖는 저급알킬기이며, n 은 3, 4 또는 5의 정수, m 은 1 또는 2의 정수이며 $n + m \leq 6$ 이다.)

본 연구는 방향족 화합물이 화학식 1로 나타내는 본 발명의 술폰화제로 술폰화될 경우, 술폰화가 적절히 진행되어 화합물의 방향족 고리에 도입된 술폰산기를 가지며, 양호한 수율로 실질적으로 착색되지 않고 폐산배출 없이 고순도이며 물 및 바람직하지 않은 산화물 또는 술폰과 같은 부산물을 형성하지 않는 원하는 술폰화 제품을 수득할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 특히 본 발명의 술폰화제를 방향족아민 화합물의 술폰화에 사용했을 경우, 종래의 베이킹법의 모든 결점이 극복될 수 있다. 사실 본 발명의 술폰화제를 사용하면, 고체법에 수반되는 산화반응이 일어나지 않고 특수 반응기도 필요로 하지 않으며 비록 용매법을 확대된 규모로 실행하기 어렵지만 원하는 대로 종래의 반응기를 사용하여 정률 증대의 수행을 가능케 해서 결과적으로 짧은 시간 내에 양호한 수율로 원하는 술폰화 생성물을 수득한다.

본 발명의 술폰화제를 사용한 방향족 화합물의 술폰화반응은 하기 식으로 나타낸다.

화학식 2



(상기 식에서, R^1 , n 및 m 은 상기 정의한 바와 같으며 R^2 는 치환체를 갖거나 갖지 않은 방향족 고리, R^2 -H는 방향족 고리를 형성하는 탄소원자에 직접 결합한 수소원자이며 p 는 방향족 고리에 도입된 술폰산기의 수로서 보통 1 또는 2의 정수이다.)

본 발명의 술폰화제로 술폰화하면, 술폰산기가 방향족 화합물의 방향족 고리를 형성하는 탄소원자에 직접 결합된다. 술폰산기가 도입되는 위치는 방향족 고리의 치환체에 따라 달라진다. 예를 들어 방향족 아민 화합물의 술폰화에서, p-위치에 치환체가 없을 경우 술폰산기는 p위치에 도입되거나 p-위치에 치환체가 있을 경우 o-위치에 도입된다. 상기 반응은 일반적으로 화학양론적으로 진행된다. 반응이 완결되면 술폰화제에 존재하는 모든 술폰산기가 방향족 화합물로 도입된다. 본 발명의 술폰화 반응에는 단일술폰화 반응 및 이중술폰화 반응이 포함되며 특히 단일술폰화 반응이 바람직하다.

본 발명에서 쓰이는 술폰화제를 나타내는 화학식 1의 R^1 으로 규정된 저급 알킬기에는 1 내지 3 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 저급알킬, 즉 메틸, 에틸, 프로필 및 이소프로필이 포함되며 이중 메틸이나 에틸이 바람직하고 메틸이 가장 바람직하다. 알킬기의 수(n)은 3 내지 50이다. 수 n 은 3, 즉, 트리알킬벤젠 술폰산이 바람직하며 이중 트리메틸벤zen술폰산이 가장 바람직하다. 술폰산기의 수(m)은 1 또는 20이다. m 이 1인 단일술폰산 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명의 술폰화제의 특정예는 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산, 1,3,5-트리메틸벤젠-2,4-디술폰산, 1,2,4-트리메틸벤젠-5-술폰산, 1,2,4-트리메틸벤젠-3-술폰산, 1,2,3-트리메틸벤젠-4-술폰산, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠-5-술폰산, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠-4-술폰산, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠-3-술폰산, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠-3,6-디술폰산, 1,2,3,4,5-펜타메틸벤젠-6-술폰산, 1,3,5-트리에틸벤젠-2-술폰산, 1-에틸-3,5-디메틸벤젠-2-술폰산, 1-에틸-3,5-디메틸벤zen-4-술폰산, 1-에틸-3,4-디메틸벤zen-6-술폰산, 1-에틸-2,5-디메틸벤zen-3-술폰산, 1,2,3,4-테트라에틸벤zen-5-술폰산, 1,2,4,5-테트라에틸벤zen-3-술폰산, 1,2,3,4,5-펜타에틸벤zen-6-술폰산, 1,3,5-트리이소프로필벤zen-2-술폰산, 1-프로필-3,5-디메틸벤zen-4-술폰산 등이다. 이중 바람직한 것은 1,3,5-트리메틸벤zen-2-술폰산, 1,2,4,5-테트라메틸벤zen-3-술폰산, 1,2,3,5-테트라메틸벤zen-4-술폰산, 1,2,3,4,5-펜타메틸벤zen-6-술폰산, 1,3,5-트리메틸벤zen-2,4-디술폰

산, 1,3,5-트리에틸벤젠-2-솔폰산 등과 같이 솔폰산기의 양쪽의 o-위치가 저급알킬로 치환된 화합물이다. 이중, 1,3,5-트리메틸벤젠-2-솔폰산이 가장 바람직하다. 본 발명의 상기 솔폰화제들은 모두 공지의 화합물들이며, 각종 공지의 방법으로 예를 들어 알킬벤젠을 황무수물, 클로로솔폰산 등으로 솔폰화시킴으로써 쉽게 제조할 수 있다. 본 발명의 솔폰화제는 무수상태에서 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 솔폰화제로 솔폰화되는 방향족 화합물에는 솔폰화될 필요가 있는 각종 방향족 화합물 및 이전의 기술로 솔폰화된 것들이 포함된다. 그러한 화합물들의 대표적인 예는 다음과 같다.

(1) 방향족 아민 화합물

예를 들면, 아닐린, 나프틸아민, 아미노비페닐, 아미노비나프틸, 아미노안트라센, 아미노페난트렌, 아미노피렌, 아미노안트라퀴논 등을 포함하는 방향족 아민 화합물. 상기 방향족 아민 화합물들은 치환체가 없거나 하나 또는 2개 이상의 치환체를 갖는다. 존재할 수 있는 치환체의 예에는 저급알킬, 히드록실, 저급알콕실, 할로겐원자, 니트로, 카르복실, 솔폰산기 등이 있다. 상기 치환체를 갖는 방향족 아민 화합물의 예는 툴루이딘, 키오로아닐린, 아미노페놀, 디아미노벤젠, 니트로아닐린, 메톡시아닐린, N,N-디메틸아닐린, 아미노벤조산, 아닐린솔폰산, 메틸나프틸아민, 클로로나프틸아민, 아미노나프톨, 니트로나프틸아민, 메톡시나프틸아민, 아미노나프토산, 나프틸아민솔폰산, 아미노안트라센 등이 있다. 바람직한 방향족 아민 화합물은 상기 치환체를 갖거나 갖지 않는 아닐린이나 나프틸아민이다.

(2) 방향족 아민 화합물 이외의 방향족 화합물

아미노가 치환되지 않았으며 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 비페닐, 비나프틸, 삼페닐, 페난트렌, 피렌 등과 같은 방향족 화합물을 포함하는 방향족 화합물. 상기 방향족 화합물은 치환체가 없거나 한 개 또는 2개 이상의 치환체를 갖는다. 존재할 수 있는 치환체의 예는 저급알킬, 히드록실 및 저급알콕실이다. 상기 치환체와 공존할 수 있는 다른 치환체의 예는 할로겐원자, 및 카르복실, 알데하يد, 아조, 카로보닐, 솔폰산 등과 같은 기이다. 상기 치환체를 갖는 방향족 화합물의 예는 툴루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 디에틸벤젠, 폐놀, 크레졸, 크실렌올, 클로로페놀, 메톡시벤젠, 디히드록시벤젠, 폐놀솔폰산, 히드록시벤즈알데하يد, 히드록시아세토페논, 히드록시아조벤젠, 메틸나프탈렌, 클로로나프톨, 나프톨, 나프톨솔폰산, 메틸안트라센, 히드록시안트라센 등이다. 바람직한 방향족 화합물은 치환체가 없거나, 치환체로 저급알킬, 히드록실이나 저급알콕시를 갖거나 또는 상기 치환체 및 이와 공존할 수 있는 다른 치환체를 갖는 벤젠이나 나프탈렌이다.

(3) 방향족 고분자량 화합물

중합체의 주사슬 또는 결사슬에 방향족 고리를 갖는 고분자량 화합물, 상기 화합물의 예는 폴리스티렌, 스티렌 및 스티렌과 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체, 폴리솔폰 등이며, 그중 폴리솔폰이 바람직하다.

본 발명의 솔폰화 반응은 예를 들어, 본 발명의 솔폰화제로 솔폰화되는 방향족 화합물을 용매존재하에 가열하면서 반응시킴으로써 쉽게 수행할 수 있다.

본 발명의 솔폰화제는 단독 또는 둘 이상 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 솔폰화제는 수득되는 솔폰화화합물에 따라 화학양론적 양 내지 과량으로 또는 더 적은 양으로 사용된다. 특히, 방향족 화합물 1 몰당 솔폰산기의 수를 고려했을 때 솔폰화제를 화학양론적 양 내지 약간의 초과량 또는 더 적은 양으로 한다. 예를 들어 솔폰산기가 1개 도입된 솔폰화 화합물을 수득하고자 할 경우, 솔폰화제는 그 안의 솔폰산기의 숫자로 계산해서, 솔폰화되는 방향족 화합물을 몰수의 0.5 내지 1.5배, 바람직하게는 0.9 내지 1.2 배의 양을 사용한다. 나아가, 2개의 솔폰산기가 도입된 솔폰화 화합물을 수득하고자 할 경우, 솔폰화제는 그 안의 솔폰화기의 숫자로 계산해서, 솔폰화되는 방향족 화합물을 몰수의 1.5 내지 3.0배, 바람직하게는 1.8 내지 2.4배의 양을 사용한다.

본 발명의 솔폰화법에 사용되는 용매는 특별히 제한되지는 않지만 솔폰화되는 방향족 화합물 및 솔폰화제를 용해시키고 솔폰화반응에 역영향을 미치지 않는 것이면 된다. 유용한 용매의 예는 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등의 할로겐화 지방족 탄화수소, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소, 니트로메타탄, 니트로벤젠 등의 니트로화합물, 트리메틸벤젠, 트리부틸벤젠, 테트라메틸벤젠, 펜타메틸벤젠 등의 일킬벤젠, 솔포란 등의 헤테로 고리 화합물, 및 옥탄, 데칸, 시클로헥산 등의 직쇄, 측쇄 또는 고리 지방족 포화 탄화수소이다. 상기 용매들은 단독 또는 둘 이상의 혼합물로 사용된다. 사용되는 용매의 양은 솔폰화되는 화합물과는 다르게 적절히 결정되는데, 대개 솔폰화제 중량의 약 1 내지 20배이다.

반응 온도 및 솔폰화시간도 솔폰화되는 방향족 화합물과 다르며 적절히 결정될 수 있는데, 대개 각각 약 20 내지 200°C이며, 0.1 내지 15시간이다.

원하는 솔폰화 생성물은 형성될 때 또는 반응 혼합물이 냉각된 후에 결정 또는 유성 물질의 형태로 반응계에서 분리형성된다. 그렇지 않으면 반응계 내에서 용해된 채로 생성물이 수득된다. 상기 상태에서 수득된 생성물은, 예를 들어 결정질 생성물을 여과하여 제거한 다음, 용매로 세척하고 건조시킨 후 다른 액체에서 유성생성물을 분리해내거나 용액이 건조할때까지 증발시켜 고체물질을 수득함으로써 실제적으로 건조한 유리산으로서 분리될 수 있다. 그렇지 않다면 상기 생성물은 통상적인 방법, 예를 들어 반응 혼합물에 물 및 원한다면 알칼리를 첨가하여 솔폰화 생성물을 용해시키고 용매중에서 분리된 수성층을 수득한 다음 통상의 방법인 산 또는 염을 써서 수성층에서 생성물을 결정화시켜 결정을 여과해내는 방법으로 쉽게 분리해낼 수 있다. 상기 방법으로 수득되었으며 솔폰화 생성물은 함유하는 수성층은 정제하지 않고 응용하여 사용하기 위해 적절한 농도로 조정될 수 있다. 상기와 같이 본 발명에 따라서 솔폰화 생성물을 유리산의 형태로 또는 필요한 경우 고순도의 염형태로 분리할 수 있다. 나아가, 솔폰화 생성물을 거의 착색되지 않으며 따라서 정제할 필요없이 각종 응용에 유용하다.

한편, 본 발명의 술폰화제는 상술한 반응식으로 나타내지는 술폰화반응에 의해 $-SO_3H$ 기를 제거함으로써 저급 알킬벤젠 화합물(IV)로 변환된다. 상기 반응을 완결한 후, 상기 화합물은 용매에 용해된 채로 존재한다. 원하는 술폰화 생성물이 결정 또는 유성물질의 형태로 분리될 경우 상기 화합물은 여액 또는 용매 중에 용해된 채 남아 있어서 술폰화 생성물로 부터 분리되며 수거된다. 그렇지 않고 술폰화 생성물이 반응 혼합물을 건조할 때 까지 증발시켜 수득되었을 경우 상기 화합물은 용매와 함께 증류되어 술폰화 생성물로 부터 분리 및 수거된다. 상술한 것처럼 분리하기 위해 반응 혼합물에 물을 가할 경우, 알킬벤젠 화합물이 용매중에 존재해서 수거를 위해 술폰화 생성물로 부터 쉽게 분리할 수 있다. 알킬벤젠 화합물을 함유하고 따라서 분리되는 용매중은 그대로 술폰화될 수 있고 또는 재사용을 위해 화합물을 재생시킬 필요가 있을 경우는 증류 후에 술폰화된다.

[실시예]

본 발명의 특징을 하기 실시예를 참고로 더 명확히 밝히고자 한다.

[실시예 1]

59.5부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산을 함유하는 1,3,5-트리메틸벤젠 용액(143부)을 90°C로 가열하고 27.4부의 툴루엔을 상기 용액에 적가한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 120°C에서 9시간 동안 유지시킨다. 반응 혼합물의 표본을 수거한 다음, HPLC 외부 표준법으로 분석하여 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=1.4부, 전환율=95%(원료소비, 이후 같음).

톨루엔-4-술폰산=40.9부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=84%

(소비된 원료를 기준으로 한 수율, 이후 같음).

톨루엔-2-술폰산=7.7부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=16%.

물 5부를 반응 혼합물에 가하고 분리된 생성물을 여과하여 원하는 술폰산 결정을 수득한다.

[실시예 2]

64.8부의 1,2,4,5-테트라메틸벤젠-3-술폰산을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액(464부)을 75°C로 가열하고 27.8부의 툴루엔을 상기 용액에 적가한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 환류화(85°C) 10시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=0.8부, 전환율=97%.

톨루엔-4-술폰산=43.9부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=87%.

톨루엔-2-술폰산=6.4부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=13%.

상기 반응 혼합물을 실시예 1에서와 같은 방법으로 처리하여 원하는 생성물을 수득한다.

[실시예 3]

69.2부의 1,2,3,4,5-펜타메틸벤젠-6-술폰산을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액(633부)을 70°C로 가열하고 27.9부의 툴루엔을 상기 용액에 적가한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 85°C에서 1시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=0.8부, 전환율=97%.

톨루엔-4-술폰산=43.0부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=85%.

톨루엔-2-술폰산=7.6부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=15%.

상기 반응 혼합물을 실시예 1에서와 같은 방법으로 처리하여 원하는 생성물을 수득한다.

[실시예 4]

44.0부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2,4-디술폰산을 함유하는 1,2-디클로로벤젠 용액(250부)을 70°C로 가열하고 28.9부의 툴루엔을 상기 용액에 적가한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 130°C에서 4시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=0.9부, 전환율=97%.

톨루엔-4-술폰산=44.5부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=85%.

톨루엔-2-술폰산=7.9부, 소비된 툴루엔을 기준으로 한 수율=15%.

상기 반응 혼합물을 실시예 1에서와 같은 방법으로 처리하여 원하는 생성물을 수득한다.

[실시예 5]

71.0부의 1,3,5-트리에틸벤젠-2-술폰산을 함유하는 1,2-디클로로벤젠 용액(550부)에 툴루엔(27.0부)을 25°C에서 적가한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 80°C에서 4시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=2.7부, 전환율=90%.

톨루엔-4-슬픈산=39.7부, 소비된 톨루엔을 기준으로 한 수율=87%.

톨루엔-2-슬픈산=5.9부, 소비된 톨루엔을 기준으로 한 수율=13%.

상기 반응 혼합물을 실시예 1에서와 같은 방법으로 처리하여 원하는 생성물을 수득한다.

[비교예 1]

(진한 황산을 이용한 슬픈화)

톨루엔(27.7부)을 31.2부의 진한 황산과 혼합하고 상기 혼합물을 환류하 100 내지 110°C에서 1시간 동안 가열한다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

톨루엔=4.7부, 전환율=83%.

톨루엔-4-슬픈산=36.1부, 소비된 톨루엔을 기준으로 한 수율=84%.

톨루엔-2-슬픈산=6.9부, 소비된 톨루엔을 기준으로 한 수율=16%.

미반응 황산=6.2부, 전환율=80%.

부산물 물=5.1부.

상기 비교예에서 처럼 진한 황산으로 슬픈화하는 경우, 부산물로 물이 생성되고 황산농도가 일정 수준으로 떨어질때 반응이 끝나므로 톨루엔, 폐산 및 물이 계내에 잔류하고 이들은 수득하고자 하는 생성물로부터 분리되기 어렵다.

[실시예 6]

51.7부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-슬픈산을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액(377.7부)을 50°C로 유지시키고, 38부의 1,2-디클로로에탄에 용해된 폐놀을 23.1부 함유하는 용액을 약 10분간에 걸쳐 상기 용액에 적가한 다음 그 혼합물을 약 5분간에 걸쳐 80°C로 가열한다. 약 1.5시간 후, 유성 물질이 형성되기 시작 하지만 상기 혼합물을 반응시키기 위해 같은 온도에서 6시간동안 방지한다. 반응을 완결한 후, 혼합물을 냉각시키고 밤새 장치 및 여과하여 결정의 형태로 고체화된 유성물질을 수득한다. 수득된 결정질 생성물 및 여액을 HPLC 외부표준법으로 분석하여 하기의 결과를 수득한다.

	4 - 슬픈산	2 - 슬픈산	디슬픈산	폐놀	합계
결정 중량	39.7 부	0.7 부	1.0 부	0.0 부	41.4 부
수율 (폐놀)	92.8 %	1.6 %	1.6 %	0.0 %	96.0 %
여액 중량	0.3 부	1.2 부	0.0 부	0.1 부	1.6 부
수율 (폐놀)	0.7 %	2.9 %	0.0 %	0.4 %	4.0 %
총 중량	40.0 부	1.9 부	1.0 부	0.1 부	43.0 부
수율 (폐놀)	93.5 %	4.5 %	1.6 %	0.4 %	100.0 %

[비교예 2]

종래의 방법(황산법)

폐놀(23.2부)을 약 65°C에서 가열하여 용융시키고 23.7부의 진한 황산을 상기 용융된 폐놀에 1시간에 걸쳐 적가한다. 그동안 반응 혼합물의 온도는 67°C 내지 83°C로 상승한다. 상기 혼합물을 80°C에서 17시간 동안 방지한다. 반응의 시작에서부터 완결까지 상기 반응 혼합물은 균일 용액의 형태로 남아 있다. 반응 중 및 반응의 완결시 상기 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

	4 - 슬픈산	2 - 슬픈산	디슬픈산	폐놀	합계
6 시간째의 중량	33.4 부	5.0 부	3.1 부	1.3 부	42.9 부
수율 (폐놀)	77.8 %	11.6 %	4.9 %	5.7 %	100 %
완결시 중량	35.9 부	2.1 부	3.4 부	1.4 부	42.8 부
수율 (폐놀)	83.7 %	4.9 %	5.4 %	6.0 %	100 %

잔류 황산 1.4 부 (황산 장입액을 기준으로 5.4 %).

물 4.4 부

상기와 같이 황산법은 부산물로서 수득하고 하는 생성물에서 분리하기 어려운 물 및 폐산을 생성한다. 상기 반응은 연장된 반응시간을 필요로 하는 수득하고자 하는 생성물인 4-술폰산이 낮은 수율로 수득된다.

[실시예 7~11]

다른 화합물들은 실시예 1에서와 같은 방법으로 술폰화된다. 하기 표에 결과를 나타냈다.

실시예	슬폰화되는 화합물	슬폰화제	용매	온도 (°C)	시간 (시간)	전환율 (%)	생성물의 산 비율 (%)	생성물
7	나프탈렌	Mes_S (1.00)	Mes	120	7	92	45 55	나프탈렌-1-슬폰산 나프탈렌-2-슬폰산
8	나프탈렌	Mes_S (1.00)	Mes	160	4	96	19 81	나프탈렌-1-슬폰산 나프탈렌-2-슬폰산
9	1-나프톨	Mes_S (1.00)	EDC	80	18	99	92 7 1	1-나프톨-4-슬폰산 1-나프톨-2-슬폰산 1-나프톨-2,4-디슬폰산
10	2-나프톨	Mes_S (1.00)	EDC	80	10	97	95 5	2-나프톨-6-슬폰산 2-나프톨-8-슬폰산
11	살리실산	Mes_S (1.00)	o-DCB	120	2.5	100	100	5-슬포살리실산

주 : 전환율 = 원료의 소비

슬폰화제 Mes_S = 1,3,5 - 트리메틸벤젠 - 2 - 슬폰산

질화안의 값은 물비율 (슬폰화제 / 슬폰화되는 화합물).

용매 Mes = 1,3,5 - 트리메틸벤젠

EDC = 1,2 - 디클로로에탄

o-DCB = 1,2 - 디클로로벤젠

반응 혼합물을 냉각시켜 결정을 분리해 내고 여과하여 유리슬픈산을 수득한다. 그렇지 않을 경우 반응 혼합물에 물을 가하여 수득하고자 하는 술폰산염을 분리해내고 수산화나트륨으로 혼합물을 중화하여 수용액을 분리해낸 다음, 염석하기 위해 용액에 식염을 가하거나 또는 건조할때까지 용액을 농축시킨다.

[실시예 12]

19.3부의 폴리스티렌(평균분자량 30,000)을 포함하는 1,2-디클로로에탄용액(35.5부)을 25°C에서 22.0부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-슬픈산을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액 75.5부에 가한다. 상기 혼합물을 약 15분간에 걸쳐 88°C(환류 상태)로 가열하고, 반응시키기 위해 88°C에서 17시간 동안 이 상태를 유지한다. 상기 혼합물은 반응초기 단계에는 균일용액의 형태지만 반응도중에 고체가 분리된다. 반응을 완결한 후 상기 혼합물을 냉각하고 용액으로 부터 분리된 중합체를 수거한다. 분석할 경우, 중합체는 IR 흡수 스펙트럼에 의해 황산 특유의 흡수를 보여준다. 물을 중합체에 가할 경우, 상기 중합체는 물에 용해된다.

상기 반응 혼합물에 물을 가하여 용액을 수득하고 수산화나트륨으로 중화시킨다. 분리된 용매층을 버리고 술폰화 중합체의 수용액을 수득한다.

[실시예 13]

20.2부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-슬픈산을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액(120.8부)을 50°C로 가열하고, 44.3부의 폴리슬픈(P3500, 아모코파포먼스 프러덕트사제)을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액 316부를 상기 용액에 가하여 그 혼합물을 약 10분간에 걸쳐 80°C로 가열한다. 다음, 상기 혼합물을 반응시키기 위해 80°C에서 7시간 동안 방치한다. 비록 상기 혼합물이 반응 초기단계에서 균일용액의 형태이긴 하지만, 반응도중에 고체가 분리된다. 반응 완결후, 혼합물을 냉각하고 용액에서 분리된 중합체를 수거한다. 분석하면, 상기 중합체는 IR 흡수스펙트럼에 의해 술픈산 특유의 흡수를 나타낸다. 상기 중합체에 물을 가하면 중합체는 물에 용해된다.

상기 반응 혼합물을 실시예 12에서와 같은 방법으로 처리하여 술폰화 중합체의 수용액을 수득한다.

[실시예 14]

50.9g(254mmols)의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-슬픈산을 함유하는 379g양의 1,2-디클로로벤젠 용액을 60°C로 가열하고 31.3g(254mmols)의 4-메톡시아닐린을 용액에 도입한다. 얹어진 용액을 환류하여 (177 내지 178 °C) 8시간 동안 유지시켜 반응시킨다. 다음, 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

4-메톡시아닐린=1.0g (8mmols), 전환율=97%.

4-메톡시아닐린-2-슬픈산=48.5g(239mmols).

소비된 4-메톡시아닐린을 기준으로 한 수율=97%.

HPLC 면적 백분율 PAMS/PAOS/PADS=99.3/0.3/0.4

(주 : PAMS = 4-메톡시아닐린-2-술폰산,

PAOS=4-메톡시아닐린-3-술폰산,

PADS=4-메톡시아닐린디술폰산, 이후 같음)

상기 반응 혼합물에 물 200g만큼을 가한 다음, 수산화나트륨으로 중화시키고 술폰산을 물로 용해시켜 수성층에서 분리된 용매층을 제거한다. 황산을 이용해서 수득하고자 하는 술폰산을 결정의 형태로 수성층으로 부터 분리해낸다.

[실시예 15]

489kg(2.44kmols)의 1,3,5-트레메틸벤젠-2-술폰산을 함유하는 2080kg양의 1,2-디클로로벤젠 용액을 유리가 장착되고 환류용축기 및 물분리기를 갖춘 3000리터 반응기에 도입하고 60°로 가열한다. 다음 300kg 양의(2.44kmols) -4-메톡시아닐린을 상기 반응기에 도입한다. 얻어진 용액을 반응시키기 위해 환류하에 (177 내지 178°C) 9시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

4-메톡시아닐린=9kg(0.04kmol), 전환율=97%.

4-메톡시아닐린-2-술폰산=461kg(2.27kmols).

소비된 4-메톡시아닐린을 기준으로 한 수율=96%.

HPLC 면적 백분율 PAMS/PAOS/PADS=99.1/0.7/0.2

상기 반응 혼합물을 실시예 14에서와 같은 방법으로 처리하여 술폰산의 결정을 수득한다.

[비교예 3]

실시예 15의 반응은 종래의 황산 베이킹법에 의해 수행된다.

303kg양의 (2.46kmols)4-메톡시아닐린을 유리가 장착되고 환류용축기 및 물 분리기를 갖춘 3000리터 반응기내에서 1560kg의 1,2-디클로로벤젠에 용해시키고, 상기 용액에 241kg(2.41kmols)의 진한 황산(98.0%)을 약 6시간에 걸쳐 80°C에서 가해서 상기 혼합물을 1시간 동안 숙성시킨 다음, 약 180°C로 가열한다. 공비증류한 물 및 용매를 응축하여 분리시킨 다음 용매층만 반응중에 반응계로 복귀시킨다. 물을 완전히 증류시키는데는 26시간이 필요하다. 다음, 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석해서 하기의 결과를 수득한다.

4-메톡시아닐린=61kg(0.50kmols), 전환율 80%.

4-메톡시아닐린-2-술폰산=352kg(1.73kmols).

소비된 4-메톡시아닐린을 기준으로 한 수율=88%.

HPLC 면적 백분율 PAMS/PAOS/PADS=95/3/2.

황산 베이킹법을 상기의 규모로 수행한 경우 반응에 오랜 시간이 필요하고 반응 온도가 높음에도 불구하고 결과적으로 전환율이 낮으며 생성물의 불순물 함량이 증가한다.

[실시예 16]

33.2부의 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산을 함유하는 1,2-디클로로벤젠 용액(284.3부)을 55°C로 가열하고 이 용액에 22.9부의 2-니트로아닐린을 가한 다음 상기 혼합물을 약 20분간에 걸쳐 160°C로 가열한다. 상기 혼합물을 반응시키기 위해 160°C에서 4시간 동안 방치한다. 얻어진 반응 혼합물의 표본을 HPLC 외부표준법으로 분석하여 하기의 결과를 수득한다.

잔류 2-니트로아닐린=0.7부, 전환율=97%.

2-니트로아닐린-4-술폰산=34.0부,

소비된 2-니트로아닐린을 기준으로한 수율=97%.

200g양의 물을 상기 반응 혼합물에 가한 다음, 수산화나트륨으로 중화시켜 술폰산을 물에 용해시키고 수성층에서 용매층을 분리하여 제거한다. 수성층은 식염으로 염석하여 수득하고자 하는 술폰산의 나트륨염을 결정의 형태로 수득한다.

[비교예 4]

(황산 베이킹법)

24.7부의 2-니트로아닐린을 함유하는 1,2-디클로로벤젠 용액(148부)을 45°C로 가열하고 이 용액에 17.1부의 진한 황산을 약 30분간에 걸쳐 40°C에서 가한 다음, 40°C에서 1시간 동안 숙성시키고 가열한다. 가열하는 동안, 상기 혼합물은 약 170°C에서 격렬하게 완전히 기포화되고, 위험한 상태에 이르러서 반응이 불연속적이 된다. 상기 반응 혼합물에서 표본을 수거하여 HPLC 외부표준법으로 분석한 결과 2-니트로아닐린-4-술폰산으로의 전환율은 약 20°C로 나타났다.

[비교예 5]

(황산 베이킹법)

2-니트로아닐린(20.0부)을 30부의 디페닐솔폰과 혼합하고, 이 혼합물에 14.4부의 진한 황산을 적가한다. 얹어진 혼합물을 반응시키기 위해 150°C에서 10시간 동안 유지시킨다. HPLC 외부표준법으로 분석할 경우, 수득된 반응 혼합물은 하기의 결과를 나타낸다.

잔류 2-니트로아닐린=2.4부, 전환율=88%.

2-니트로아닐린-4-솔폰산=24.9부,

소비된 2-니트로아닐린을 기준으로 한 수율=90%.

황산을 이용한 종래의 베이킹법은 분해될 수 있고 비교예 4에서 관찰되듯이 높은 반응온도에서 위험을 수반한다. 나아가 비교예 5에서처럼 반응을 상대적으로 낮은 온도에서 수행할 경우 오랜 반응시간이 필요하며 결과적으로 수율이 낮다.

[실시예 17~19]

다른 화합물들은 실시예 11에서와 같은 방법으로 솔폰화된다. 하기 표는 그 결과를 나타낸다.

실시예	솔폰화되는 화합물	솔폰화제	용매	온도 (°C)	시간 (시간)	전환율 (%)	생성물의 산 비율 (%)	생성물
17	아닐린	Mes_S (2.00)	TCB	180	6	100	97 3	아닐린-2,4-디솔폰산 아닐린-4-솔폰산
18	3,4-디클로로아닐린	Mes_S (1.00)	o-DCB	180	4	96	100	3,4-디클로로아닐린-6-솔폰산
19	1-아미노 안트라퀴논	Mes_S (1.20)	o-DCB	150	6	95	99	1-아미노안트라퀴논-2-솔폰산

주 : 전환율 = 원료의 소비

솔폰화제 Mes_S = 1,3,5 - 트리메틸벤젠 - 2 - 솔폰산

괄호안의 값은 물비율.

용매 o-DCB = 1,2 - 디클로로벤젠

TCB = 트리클로로벤젠

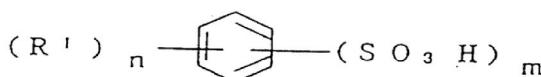
상기 반응 혼합물 각각을 실시예 14 또는 실시예 16에서와 같은 방법으로 처리하여 솔폰산이나 그의 나트륨염을 결정의 형태로 수득한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 1로 나타내지는 솔폰화제.

[화학식 1]



(상기 식중에서, R¹기는 같거나 다르며 각각 1 내지 3탄소원자를 갖는 저급알킬기이고, n은 3, 4 또는 5의 정수, m은 1 또는 2의 정수이며 n + m ≤ 60이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, R¹이 메틸 또는 에틸인 솔폰화제.

청구항 3

제2항에 있어서, R¹이 메틸인 솔폰화제.

청구항 4

제1항 또는 2항에 있어서, n이 3인 솔폰화제.

청구항 5

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, m이 1인 솔폰화제.

청구항 6

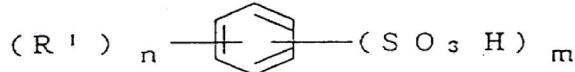
제1항에 있어서, 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠-3-술폰산, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠-4-술폰산, 1,2,3,4,5-펜타메틸벤젠-6-술폰산, 1,3,5-트리메틸벤젠-2,4-디술폰산 및 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 화합물인 술폰화제.

청구항 7

제6항에 있어서, 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산인 술폰화제.

청구항 8

술폰화제로 작용하며 하기 일반식으로 나타내지는 화합물로 방향족 화합물을 술폰화시킴을 특징으로 하는 방향족 화합물 술폰화법.



(상기 식에서, R^1 기는 같거나 다르며 각각 1 내지 3 탄소원자를 갖는 저급 알킬기이고, n 은 3, 4 또는 5의 정수, m 은 1 또는 2의 정수이고, $n + m \leq 6$ 이다.)

청구항 9

제8항에 있어서, R^1 이 메틸 또는 에틸인 술폰화법.

청구항 10

제9항에 있어서, R^1 이 메틸인 술폰화법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, n 이 3인 술폰화법.

청구항 12

제8항 내지 제10항의 어느 한 항에 있어서, m 이 1인 술폰화법.

청구항 13

제8항에 있어서, 술폰화제가 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠-3-술폰산, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠-4-술폰산, 1,2,3,4,5-펜타메틸벤젠-6-술폰산, 1,3,5-트리메틸벤젠-2,4-디술폰산 및 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물인 술폰화법.

청구항 14

제13항에 있어서, 술폰화제가 1,3,5-트리메틸벤젠-2-술폰산인 술폰화법.

청구항 15

제8항에 있어서, 방향족 화합물이 방향족 아민 화합물인 술폰화법.

청구항 16

제8항에 있어서, 방향족 화합물이 아미노로 치환되지 않은 방향족 화합물인 술폰화법.

청구항 17

제8항에 있어서, 방향족 화합물이 방향족 고분자량 화합물인 술폰화법.