

88.1.06

公告本

申請日期	84.01.25	中文說明書修正頁(86年1月) A4 C4
案 號	84100650	
類 別	co/c 309/19 Int. Cl ⁶	

316896

316896

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	醃氧基苯磺酸或其鹽之製法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING ACYLOXYBENZOIC ACID OR THE SALT THEREOF ァシルオキシベンゼンスルホン酸又はそのはその塩の製造方法
二、發明 人	姓 名	1. 畑山 善生 2. 井上 勝久 3. 檀上 洋 4. 外谷 孝四郎
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	1. 日本國和歌山縣海南市名高531-5 2. 日本國和歌山縣和歌山市木本650-6 3. 日本國和歌山縣金龍寺丁4-1-330 4. 日本國和歌山縣那賀郡岩出町中黒446-26
	姓 名 (名稱)	日商花王股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋茅場町1丁目14番10號
三、申請人	代 表 人 姓 名	常盤 文克

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1994.2.10 案號：6-16346 ，☐有 ☐無主張優先權
1994.11.30 6-296786

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

產業上之利用領域

本發明為有關醣氧基苯磺酸或其鹽之製法，尤其在特定之添加劑共存下，將醣氧基苯以磺化劑來磺化，以副反應少製得色相良好之醣氧基苯磺酸之製法。

習知技術

醣氧基苯磺酸鹽與以PC(過碳酸鈉)及PB(過硼酸鈉)所代表之過氧化氫發生基質或過氧化氫在水中接觸，則即使為低溫也易生成有機過酸而對衣服等之污穢及污染有效地發揮漂白性能，故作為白活化劑特別有用之化合物(JP-A 59-22999對應之EP-A 98021)。

此醣氧基苯磺酸之製法已知酚磺酸-鈉鹽與乙酐反應形成乙醣氧基磺酸鈉後，添加具有所望烷基鏈之脂肪酸來引起酯交換反應之方法(JP-B4-1739對應之EP-A 105672)。但依此方法雖能製造高純度製品，若無副生乙酸之用途，製造成本極高，一般不適為工業生產製程。

另較低成本製造醣氧基苯磺酸鹽之技術，也有將醣氧基苯以 SO_3 等磺化劑磺化之製法之種種揭示。但在此磺化製程中，僅將醣氧基苯與磺化劑反應則產率低，其改良手段雖有將對磺化劑之錯化物形成體在磺化前少量共存之方法(JP-A 60-258156對應之EP-A 163225)及磺化後導入溫浸製程之技術(JP-A 62-30752對應之EP-A 201222)，但生成物之產率仍低至90%以下，可推定有各種副反應，殷望開發將醣氧基苯磺酸或其鹽以高選擇，高產率工業製造之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

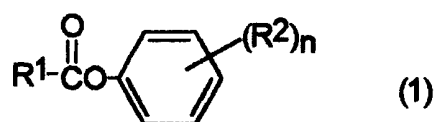
五、發明說明(2)

本發明之揭示

本發明之目的為提供將醯氧基苯磺酸比往高產率高選擇性，且色相良好而廉價地製造之工業製法。

為解決上述課題，本發明提供本發明能以比以往更高產率，更高選擇性，且以良好之色相又廉價地工業化製造醯氧基苯磺，係在將醯氧基苯(1)磺化以製造對應之醯氧基苯磺酸(5)或其鹽之時，添加任一下列添加劑之羧酸(2)，烷基磷酸酯(3)，聚磷酸(4)，醯胺苯化合物(6)，碳酸酯化合物(7)及羥基化合物(8)。尤宜用薄膜式磺化裝置來進行。

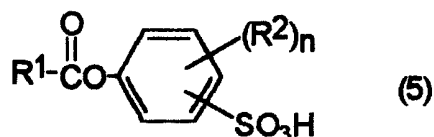
本發明提供下述醯氧基苯磺酸之製法，其特徵為在用磺化劑來磺化如下式(1)醯氧基苯



(式中 R^1 ：可有鹵素取代又可插入酯基，醚基，醯胺基或仲苯基之總碳數1~35之直或分枝烷基或烯基，或苯基，

R^2 ： C_{1-4} 直或分枝烷基，甲氧基或乙氧基，

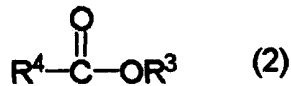
n ：0~2，若 $n=2$ 時，一個 R^2 可相或相異)以製造如下式(5)醯氧基苯磺酸時；



(其中 R^1 ， R^2 及 n 之意義同上)

五、發明說明 (3)

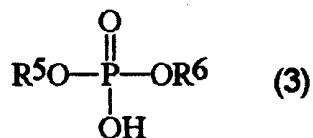
添加由如下式(2)之羧酸或其酯



(式中 R^3 : H 或 C_{1-3} 烷基,

R^4 : 可任意有鹵素, 磺酸基, 羧基, 羥基或苯基取代也可插入酯基, 醚基, 醯胺基或仲苯基之總碳數 2~35 之直或分枝烷基或烯基, 或無取代或有羧基或烷基取代之苯基。)

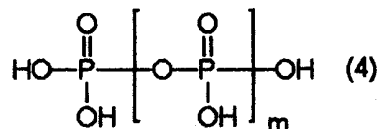
如下式(3)之烷基磷酸酯



(式中 R^5 : C_{1-22} 直或分枝烷基,

R^6 : H 或 C_{1-22} 直或分枝烷基, 也可與 R^5 相同或相異),

如下式(4)之聚磷酸



(式中 m 為磷酸之平均縮合度, $0 < m \leq 10$),

分子內有如下式(6)官能基或鍵結之醯胺等化合物,



(式中 X : O 或 S)

有如下式(7)之官能基之碳酸酯化合物,



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

及如下式(8)羥基之化合物



所構成之群所選出之至少一種以上添加劑，但化合物(6)乃於添加磺化劑後添加，對化合物(1)添加(2)-(7) 2.5~200莫耳%，(8)1~100莫耳%。

又可將所得之磺酸(5)中和而得有用之鹽，係與氫，鹼金屬，鹼土金屬，銨，取代銨或四銨之磺酸鹽。

宜磺化劑為 SO_3 ，式(1)中， R^1 各可有鹵素取代之 C_{5-18} 直或分枝烷基，反應系中實質上無水之存在下，添加劑為通式(2)中， R^3 為H， R^4 為可有鹵素取代，又可插入酯基，醚基或醚胺總碳素為5~35之直或分枝烷基之羧酸；添加劑為式(2)中 R^3 為H， R^4 為與式(1)醚氧基苯中之 R^1 相等之醚基之羧酸；式(1)中 R^1 及式(2)中 R^4 為 C_{11} 之烷基，式(2)中 R^3 為H，式(3)中， R^5 為 C_{8-14} 之直或分枝之烷基， R^6 為氫之烷基磷酸酯；添加劑為呈式(4)之聚磷酸，其水分量對式(1)醚氧基苯為5莫耳%以下者。

且宜將由磺化劑之磺化用薄膜式磺化裝置施行，將選自上述呈式(2)之羧酸或其酯，呈式(3)烷基磷酸酯及呈上式(4)聚磷酸之一種或二種以上之添加劑至少一部份在上述磺化途中添加而熟化為特徵，其中添加劑之量為對式(1)醚氧基苯之2.5~200莫耳%。

添加劑可在添加磺化劑之前，途中，隨後或其後添加，尤宜隨後添加此時期為磺化劑配位於醚氧基苯(1)之酯基來形成錯合物或混合酐之第1階段。其次隨伴自行發熱而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

起苯環被磺化之第2階段來完成熟化。第2階段乃稱為熟化。這些二反應並不時間上分離，可兩反應同時進行。

在本發明中，將添加劑在磺化劑之添加隨後添加之時期可將反應混合物予以液體層析來檢出磺化物(5)之量，獲知投予磺化劑所生成之錯合物或混合酐之殘存率來判斷。磺化物(5)之生成率宜70%以下在投予磺化劑隨後之添加時期此錯合物或混合酐有效殘存於反應混合物。此時期之長短取決於其反應物之種類，溫度及攪拌之程度，溶劑之有無等。例如在50°C為30分以內，宜10分以內，在30°C為2小時以內，宜30分以內，在0°C為24小時以內，宜10小時以內，尤宜在50°C3分以內，在30°C10分以內，在0°C52小時以內。在低溫加添加劑，昇至50~60°C以促進及完成第2階段之磺化。

本發明之實施態樣中含可將選自添加劑(2)，(3)及(4)之至少一種在任何時期(直在磺化處理後)添加，則式(1)之 R^1 為 C_{1-21} ，式(2)之 R^4 為總碳數2~21之可有鹵素，羧基，羥基或苯基任意取代，又可被酯基，鹽胺基或仲苯基插入之直或分枝之烷基或烯基，或無取代或有羧基或烷基取代之苯基。

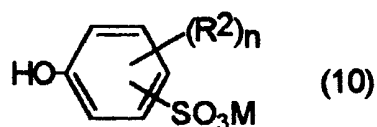
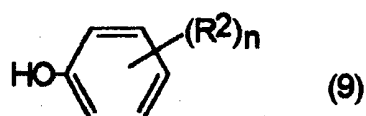
在本發明之其他實施態樣，添加選自添加劑(6)，(7)及(8)之至少一種。

宜將選自添加劑(2)，(6)及(8)之至少一種添加，將添加劑(2)在投予磺化劑後添加，將添加劑(6)在投予磺化劑後(尤宜投即後)添加。

五、發明說明(6)

宜添加劑(6)為脲化合物，醯胺化合物或醯胺化合物。

宜將添加劑(8)磺化前添加，添加劑(8)乃呈如下式(9)或(10)之酚或取代酚，添加劑(8)其 R^2 為 n 與式(1)者一樣



(各式中 R^2 ：直或分枝 C_{1-4} 低烷基，或甲氧基，乙氧基，
 n ：0~2之整數， $n=2$ 時，兩個 R^2 可相同或相異，

M ：氫，鹼金屬，鹼土金屬，銨，取代銨或四級銨。)

宜用薄膜式磺化裝置來磺化，併用2種以上添加劑，可併用選自(2)，(6)及(8)之2種以上添加劑。

宜化合物(6)選自非環狀單醯胺化合物，聚醯胺化合物，環狀醯胺化合物，非環狀醯亞胺化合物，聚醯亞胺化合物，環狀醯亞胺化合物，非環狀單脲化合物，聚脲化合物，環狀脲化合物，非環狀單硫醯胺化合物，聚硫醯胺化合物，環狀硫醯胺化合物，非環狀硫醯亞胺化合物，環狀硫醯亞胺化合物，硫脲化合物，化合物(8)為 C_{1-36} 直或分枝之一價醇，2~6價多價醇或酚化合物，其酚磺酸或其鹽，化合物(6)為乙醯胺，丁二醯胺， N,N' -二乙醯基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

二胺， N, N', N'' -三乙硫基二乙三胺，四乙硫基乙炔脲基，尿素，乙烯脲，丁二硫亞胺，酞硫亞胺。

本發明提供將上述硫氧基苯(1)以磺化劑磺化來製造對應之硫氧基苯磺酸或其鹽時，由磺化劑之磺化用薄膜式磺化劑來施行，將上述(2)羧酸或其酯，式(3)烷基磷酸酯及上述(4)聚磷酸所選出之一種或二種以上添加劑之至少一部分述磺化處理後添加來熟化為特徵之硫氧基苯磺酸或其鹽之製法。

下面詳述本發明。

本發明之原料硫氧基苯可以前式(1)表示，式(1)中 R^1 為可有鹵素取代，又可插入酯基，醚基，硫胺基，仲苯基之總碳數1~35之直或分枝烷基或烯基，或苯基，宜為總碳數5~35之烷基，尤宜可有鹵素取代之 C_{5-13} 直或分枝烷基，若考慮漂白活性化劑之性能，水溶性，耐硬水性及對環境之負荷等時， R^1 宜為5~13直或分枝烷基。 R^2 為 C_{1-4} 直或分枝烷基， n 為0~2，從生分解性而言， $n=0$ 或1，尤宜 $n=0$ 。

硫氧基苯(1)之具體例有辛酸苯酯，壬酸苯酯，癸酸苯酯，正十一酸酯，十二酸苯酯，3,5,5-三甲基己酸苯酯，2-甲基辛酸苯酯，2-甲基壬酸苯酯，3,7-二甲基己酸苯酯，2-乙基己酸苯酯異十八酸苯酯，二十二酸苯酯，間甲酚十二酸酯，氯己酸苯酯，十二硫氧基苯等，其中以親水性污穢及親油性污穢最平衡而漂白性能佳之十二酸酯較佳，尤其在成本上最好為十二酸苯酯。

五、發明說明(8)

這些醯氧基苯可令對應之脂肪酸或醯氧與酚之反應等習知之任何反應(JAOCS, 32, 170(1955)來製造，惟利用如後述用本發明之添加劑之一脂肪酸來直接酯化反應可縮短製程而較佳。

本反應之磺化所用之磺化劑宜為 SO_3 ，此可用液狀，或 N_2 或充分除濕之空氣等惰性氣體與 SO_3 之混合氣體(以下稱氣狀 SO_3)此時反應形式可液狀 SO_3 或氣狀 SO_3 作用於反應基質之分批反應，或氣狀 SO_3 作用反應基質之薄膜來反應之流下式或上昇式連續薄膜應等之公知技術。

尤其若用薄膜式磺化裝置之反應形式，可將原料醯氧基苯與磺化劑在短時間內混合，且易除熱及控制溫度而較佳。所用薄膜式磺化裝置並無特定，可用如Falling Film Reactor(Balestra公司製造)等。

若用液狀 SO_3 時，將供反應之醯氧基苯(1)無溶劑下反應或以可用於磺化反應之溶劑，如二氯甲烷，1,2-二氯乙烷，氯仿，四氯化碳，氟氯烷等鹵化烴或以液狀 SO_3 預先稀釋來反應也可。從使磺化反應中之酮類副生最小而言，宜以這些溶稀釋，此時所用溶劑置宜為醯氧基苯之20重量倍以下，為改善生產效率及溶劑與 SO_3 之反應減少，宜為0.5~5重量倍。

用氣狀 SO_3 在薄膜式磺化裝置磺化時，可將供反應之醯氧基苯在無溶劑作反應。也可醯氧基苯與 SO_3 反應即後，以前述溶劑稀釋混合來反應。但從改善生產效率，溶劑與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

SO₃之反應減少及所用溶劑之回收負荷而言，宜以無溶劑下行磺化反應。

本發明所用之添加劑為選自前式(2)羧酸或其酯，式(3)烷基磷酸酯及式(4)聚磷酸之一種或二種以上。

上述式(2)羧酸或其酯之具體例為如丁酸，己酸，庚酸，異庚酸，辛酸，2-乙基己酸，壬酸，異壬酸，癸酸，異癸酸，正十二酸，異十一酸，十二酸，十四酸，十六酸，十八酸，異十八酸，二十二酸等脂肪酸；如苯甲酸，甲基苯甲酸，辛基苯甲酸等烷基羧酸；如丁二酸，富馬酸，馬來酸丙二酸，草酸，檸檬酸，蘋果酸，酒石酸，酞酸，對酞酸；偏苯三甲酸等多價羧酸；如氯丁酸，溴丁酸，氯己酸，氯十一酸等鹵化烷羧，苯乙酸，苯丙酸等芳烷基羧酸；這些羧酸之甲酯或乙酯或丙酯。

又可用上述式(2)羧酸或其酯含有磺酸基者，例如上述羧酸與SO₃部分反應之化合物，例如羧酸之 α 位磺化物。

這些式(2)羧酸或其酯中宜R³=H之羧酸，尤宜R⁴為總碳數5~35之可有鹵素取代又可插入酯基，醚基或醚胺基之直或分枝烷基，尤宜C₅₋₁₃可有鹵素之直或分枝烷基，尤宜C₅₋₁₃直或分枝烷基，從磺化反應中發生酯交換也不降低目的磺氧基苯磺酸之產率而言，宜為R⁴與式(1)磺氧基苯中之R¹相等者。鹵素宜為氯。

最好以親水性與親油性之平衡最佳而給予高漂白活性化之十二磺氧甘磺酸鹽之十二酸苯酯為原料，添加十二酸之組合。

五、發明說明 (10)

呈式(3)之烷基磷酸酯可為任一呈式(3)者，惟從對中和鹽之水之溶解度而言，宜 R^5 為 C_{1-22} ，尤其 C_{8-14} 之直或分枝烷基。 R^6 可與 R^5 相同或相異之烷基或H，宜 R^6 為H之烷基磷酸酯。

這些烷基磷酸酯可由醇類與磷酸化劑反應之習知方法製造。

式(4)聚磷酸一般已知焦磷酸及三聚磷酸，惟從工業上使用而言，宜按正磷酸換算有100%以上濃度之聚磷酸。尤其為極力避免化合物(1)與(5)之酯基之水解，最好平衡組成存在之水量按總量對鹽氧基苯為5莫耳以下之濃度之聚磷酸，這些一般可以市售品購得。

本發明之(6)，(7)及(8)有效含如下具體例。

鹽胺等化合物(6)也包括如 C_{1-20} 飽和或不飽和宜或分枝之脂族鹽胺，其N-低烷基 C_{1-4} 鹽胺或其N,N-二低烷基 C_{1-4} 鹽胺，如N-甲基鹽胺，其N,N-二甲基鹽胺等單鹽胺； C_{4-8} 飽或不飽和二價脂族鹽胺，酞鹽胺，其N-甲基鹽胺，N,N'-二鹽胺，N,N-二鹽胺，N,N,N',N'-四鹽胺等二鹽胺；三價脂族鹽胺；四價脂族鹽胺。此外，也包括聚鹽胺，環狀鹽胺。尤宜水溶性者。單鹽胺可甲鹽胺，N-甲基甲鹽胺，N,N-二甲基甲鹽胺，乙鹽胺，N-甲基乙鹽胺，N,N-二甲基乙鹽胺，丙鹽胺，十二鹽胺，N,N-二甲基十二鹽胺，N,N-二甲基十八鹽胺，苄鹽胺；二鹽胺可為丁二鹽胺，N,N'-二甲基丁二鹽胺，N,N,N',N'-四甲基丁二鹽胺，馬來鹽胺，酞鹽胺，己二鹽胺，N,N'-二乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

醯乙二胺；三醯胺可為檸檬醯胺，偏苯三甲醯胺， N, N', N'' -三乙醯二乙三胺；四醯胺以上之聚醯胺可為聚醯胺寡聚物(包括羰基之碳單元 C_{3-6})，丙烯醯胺寡聚物(平均分子量200-3000)；環狀醯胺有 γ -丁內醯胺， ϵ -己內醯胺。

非環狀醯亞胺有二乙醯亞胺，四乙醯乙二胺，五乙醯二乙三胺；環狀醯亞胺有丁二醯亞胺， N -十二基丁二醯亞胺，酞醯亞胺， N -乙基酞醯亞胺。脲有尿素， N, N' -二甲脲， N, N, N', N' -四甲脲，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，四乙醯乙炔脲，乙炔脲，乙內醯脲，甲基乙內醯脲；硫基化合物有硫醯胺，硫醯亞胺，硫脲。

碳酸酯化合物(7)有碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸二丙酯，碳酸二丁酯，碳酸仲乙酯，碳酸十二基苯酯，碳酸辛基苯酯。

羧基化合物(8)也包括如羧基苯類，尤其酚，甲酚(鄰，間，對均可)，兒茶酚，氫醌，單甲基氫醌，羧基甲酸(鄰，對及間)，五倍子酸，酚磺酸(鄰及對)，甲酚磺酸(鄰，間，對)。醇類中單羧醇可為有 C_{1-22} 直或分枝烷基或烯基之醇，如甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，2-乙基己醇，十二醇，十八醇，2-辛基十二醇，二十二醇。多價醇有乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，聚乙二醇，丙二醇，二丙二醇，新戊二醇，甘油，三羧甲基丙烷，季戊四醇，花椒醇，葡萄糖，麥芽糖等糖類；胺仲烷基氧化物附加物可為單乙醇胺，甲基單乙醇胺，二甲基單乙醇胺，單丙醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

胺，甲基單丙醇胺，二甲基單丙醇胺，甲基二丙醇胺，二乙醇胺，甲基二乙醇胺，三乙醇胺，有 C_{1-18} 直或分枝烷基之單烷胺之仲烷基氧化物附加物，有該烷基之二烷胺之仲烷基氧化物附加物。烷醇鹽胺包括與甲酸或有 C_{1-18} 直或分枝烷基之羧酸之單乙醇胺之鹽胺，與同二乙醇胺之鹽胺，仲烷基氧化物(C_{2-4})附加莫耳數為3~5之鹽胺。

本發明之製法中，上述添加劑之使用，因含有其本身或其中和鹽在製品，故製品中有效成分鹽氧基苯磺酸，或中和物時，降低其鹽之表現純度，又依上述添加劑之種類或烷基鏈長而使中和物之粉末物性變化，故一般，上述添加劑之添加量對鹽氧基苯(1)宜2.5~200莫耳%，最好5.0~100莫耳%結果最佳。

在本發明之製法中，用薄膜式磺化裝置時，上述添加劑之至少一部分乃將原料鹽氧基苯以磺化劑處理後，立即添加混合而予以熟化較佳。此時將添加劑之令量用薄膜式磺化裝置使磺化劑作用即後添加混合，也可將添加劑之一部分添加混合於原料鹽氧基苯後，以薄膜式磺化裝置使磺化劑作用，隨即添加混合其餘添加劑。上述使磺化劑作用後所添加之添加劑之量宜對式(1)鹽氧基苯為2.5~200莫耳%。依此方法令人驚奇地減少副反應，以高產率且色相淡而良好之工業上利用價值高之鹽氧基苯磺酸或其鹽。起始就將添加劑全量添加在原料鹽氧基苯來進行磺化反應時也有某程度抑制副反應，而提高產率之效果，但為反應完成須長時間熟化，又須比鹽氧基苯予以磺化所需之 SO_3 之量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

更過剩之 SO_3 。也即為抑制副反應而用添加，乃將造成副反應之原因之過剩或游離之 SO_3 一旦捕捉，但若噻氧基苯自始就有添加劑時，超過必要地捕捉 SO_3 或少許添加劑與 SO_3 反應之故。如此令噻氧基苯與 SO_3 作用後，立即添加混合添加劑，以免添加劑與 SO_3 之必要以上之捕捉或反應，高效率地進行噻氧基苯之磺化。此也無須使用過多之 SO_3 ，且添加劑有效地作用而進行磺化反應，所得噻氧基苯磺酸或其鹽因副反應被抑制，故以高產率得色相淡而良好之工業上利用價值高者。

在本發明方法中，用液狀或氣狀 SO_3 以分批反應方式進行磺化時，對噻氧基苯(1)將0.9~1.2，宜1.0~1.15，尤宜1.02~1.10莫耳倍之 SO_3 在本發明添加劑之共存下，宜實質上無水存在之條件下，要之在如二氯甲烷，1,2-二氯乙烷，氯仿，四氯化碳，液體 SO_2 等對磺化劑實質上為惰性溶劑中，於 $+10^\circ\text{C}$ 以下，宜 $-30\sim 0^\circ\text{C}$ 使磺化劑作用後，在 -10°C 以上，宜 $+10$ 以上，尤宜 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 熟化0.1~20小時，得噻氧基苯磺酸。

若用薄膜式磺化裝置時，對噻氧基苯(1)用 SO_3 0.9~1.3莫耳倍，從所得噻氧基苯磺酸或其鹽之產率，副反應之抑制，色相之淡化而言，宜1.0~1.2莫耳倍 SO_3 宜在實質上無水存在之條件下使用。 SO_3 以惰性氣體稀釋之氣狀 SO_3 使用。惰性氣體從價格等而言可用氮或充分除濕之空氣，但工業上宜用空氣。惰性氣體中之 SO_3 之濃度從工業生產性，處理溫度之控制，除熱等而言，用0.5~10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

容量%，宜1~5容量%。醴氧基苯與氣狀 SO_3 之接觸作用溫度為 60°C 以下，為更減少副反應及得色相良好之製品，宜為 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 。添加劑之添加混合乃令醴氧基苯與 SO_3 作用之即後，也即氣液分離前或後進行，但此時為 60°C 以下，宜 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 。熱化之溫度為 80°C 以下，宜 $20\sim 70^\circ\text{C}$ ，熱化0.1~20小時，得目的之醴氧基苯磺酸。

本反應宜在實質上無水存在下進行，若有水存在，則化合物(1)及(5)之酯結合之水解顯著地增加，降低目的物之產率而不宜。實質上無水存在並非完全無水狀態，實指將市售原料就此使用。即若為原料本身所含之少量水分則不影響本發明之產率，故意味著實質上無水存在，具體而言，對醴氧基苯為5莫耳%以下之水分較佳。在特易入水時，當作添加劑加入之聚磷酸中含有水，應須注意。

作為添加劑採用式(2)羧酸或其酯時，在磺化反應中，引起所加羧酸與醴氧基苯中醴基之交換反應，故顯得良好之反應選擇性及產率，式(2)中 R^4 與所用式(1)醴氧基苯之 R^1 基本上相同者可得最佳結果。

添加與式(1)中 R^1 同一 R^4 之式(2)羧酸或其酯時，其添加方法可在醴氧基苯後來添加對應羧酸，若由對應羧酸與酚經酯化而得醴氧基苯時，從酯化反應之帶過來，即有其相當量羧酸殘留地中途停止酯化反應，使酯之組成在酯化反應階段調整，又必要時更藉後添加來調整全量也可。尤其若由酯化反應之帶過來時，無須使酯化反應完了，故大大縮短酯化反應時間，在工業生產時較適宜，但用薄膜式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

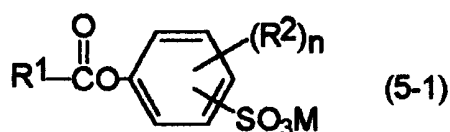
訂

線

五、發明說明 (15)

磺化裝置時，如上述添加劑之至少一部分乃原料磺氧基苯磺化劑處理後添加混合，然後予以熟化可得較佳之反應選擇性及色相淡化。

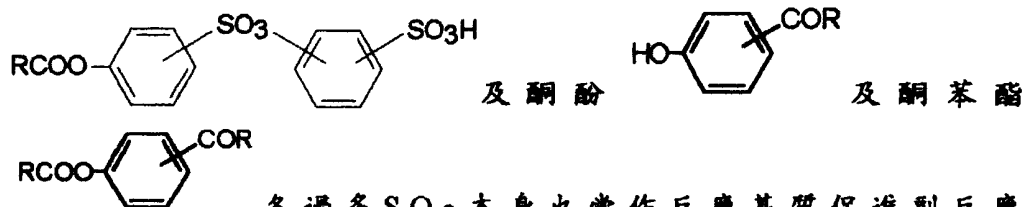
以上反應後，必要時以鹼劑中和，可製造如下式磺氧基苯磺酸或其鹽



(式 R^1 ， R^2 及 n 同前， M 為氫，鹼金屬，鹼土金屬，銨，取代銨或四級銨)。

至於鹼劑可為鹼金屬，鹼土金屬，銨，取代銨或四級銨之氫氧化物，碳酸鹽，重碳酸鹽，羧酸鹽或鹵化物，氮，取代胺等，如 NaOH ， KOH ， LiOH ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， NH_4OH ， Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ， NaHCO_3 ，三乙醇胺，四甲基氫化銨，二癸基二甲基氫化銨等，宜 NaOH ， KOH 之水或醇溶液或料漿。最好用獲得作為磺氧基苯磺酸鹽是最高水溶性之鈉鹽之 NaOH 水或料漿。

本發明之添加劑可抑制副反應，主要之副反應物酸酯



各過多 SO_3 本身也當作反應基質促進副反應或當作蝕媒作用，藉縮合反應或酯交換反應及 Friedel-Crafts 反應或 Fries 轉位而生成，本發明之添加劑將過多或在游離之 SO_3 在反應途中一旦捕捉而形成混合酐(如

五、發明說明 (16)

R^1COOSO_3H 等)或與 SO_3 之錯合物,故能抑制各種副反應,且此酐或其錯合物有能磺化或能硫酸化,故不阻礙主反應之本身。結果目的之對體及鄰體之磺氧基苯磺酸或其鹽以磺氧基苯為約95%以上之轉化率獲得。

若上述式(2)羧酸或其酯採用羧酸與 SO_3 一部分反應之羧酸之2位磺化物 $RCH(SO_3H)COOH$ 也能抑制同樣副反應,而得提高產率之效果。

本發明為以比以往優異之高選擇,高產率製造磺氧基苯磺酸。由於使用添加劑,得不阻礙磺氧基苯之磺化時之主反應,而有利有效地抑制以往難免之副反應,提高主反應之選擇性,高產率地獲得目的物磺氧基苯磺酸及其鹽。

由本發明抑制之代表性副反應物為磺酸酯,酮酚,酮酚酯磺化物。

磺酸酯及酮酚乃由具有磺胺,磺亞胺,脲,硫磺胺,硫磺亞胺,硫脲等式(6)之官能基或鍵之化合物,及羧酸(2)或碳酸酯(7)之添加而顯著地抑制。

酮苯酯磺化物也由於添加以酚為代表之有式(5)官能基之化合物來有效抑制。

適宜之添加時期如下。

對於羰基化合物(8),尤其酚,與其磺化反應後(使 SO_3 作用之即後),倒不如預先加在式(1)磺氧基苯較佳。如酚等有羰基者 SO_3 捕捉能力過強,且本身易與 SO_3 實質上不可逆地反應,故考量添加酚之量,須增加 SO_3 。增加該份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

SO_3 來反應，而將酚予以後添加，則實質上 SO_3 與醚氧基苯反應時 SO_3 變過多。

若限於酚及取代酚，則由於醚氧基苯之習知製造技術(由酚與羧酸之脫水酯化化，或酚之羧醚鹵或羧酐之酯化等)而以帶過來成分含有也可。

至於酚磺酸及取代酚磺酸，也可將此預先調製，將對應之酚或取代酚加在醚氧基苯，藉將磺化劑作用而在反應中生成也可。

至於醚胺等羧酸或碳酸酯之使用，雖可全量含在醚氧基苯，但宜至少一部分在磺化劑投予後且熟化前添加來熟化較可得良好之結果。這些基劑全部與 SO_3 形成錯合物或混合酐，若前添加時，使 SO_3 之反應性過度下降，為完成反應不必要地使熟化時間加長或需較高熟化溫度。故在磺化劑投予後且熟化前之添加，基本上無游離機 SO_3 之存在，也即 SO_3 殆以某種形態與醚氧基苯反應(包括反應中間體)。在醚胺類，將少量游離 SO_3 一旦捕捉(SO_3 為劉易士酸，當作劉易士酸觸媒作用之觸媒反應，例如 Fries 轉位(醚氧基苯成為酮酚)及 Friedel-Crafts 反應(醚氧基苯 2 分子，或醚氧基苯及羧酸- SO_3 混合酐之反應而生成酮苯酯。此更磺化得酮苯酯磺化物)，同時，熟化中生成之目的物醚氧基苯磺酸與醚胺形成一種鹽，故目的物磺酸再反應(即為副反應)乃被抑制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

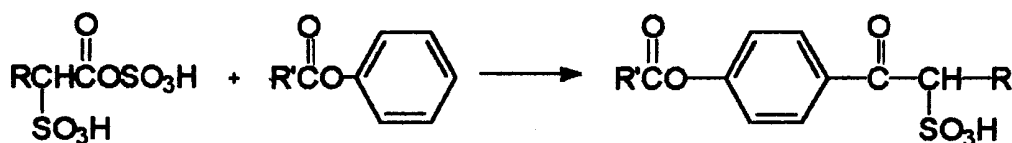
訂

線

五、發明說明 (18)

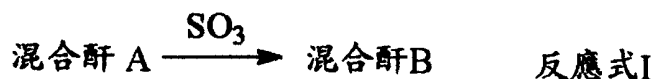
至於羧酸及碳酸酯，因少量存在之 SO_3 一旦捕捉之效果與醯胺類一樣，最佳之結果乃將醯胺化合物，醯亞胺化合物，脲化合物，羧酸或碳酸酯與酚之併用添加而得。

由於酚等羥基化合物之添加，可抑制酮苯酯磺化物。

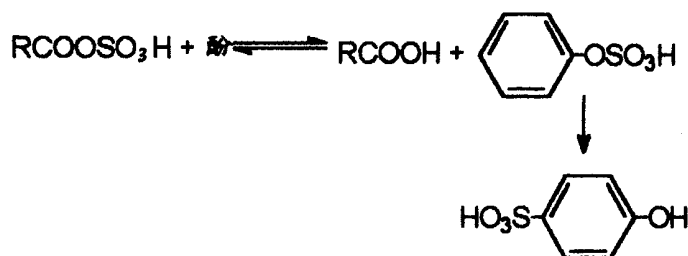


混合酐B

其作用機構乃本反應雖有混合酐A($\text{RRCOOSO}_3\text{H}$)，但此係羧酸一旦捕捉游離 SO_3 者，尤其藉降低脫水能力來抑制磺酸酯之副生。但他方面，此混合酐本身以醯化劑作用，因而增加酮類。此混合酐再與 SO_3 反應，則生成混合酐B，成為副生酮苯酯磺化物之一之要因。



酚固由於本身之與 SO_3 之高反應性，從上述反應(往混合酐B之途徑)及從混合酐A奪回 SO_3 (下述反應)，推定有抑制酮苯酯磺化物

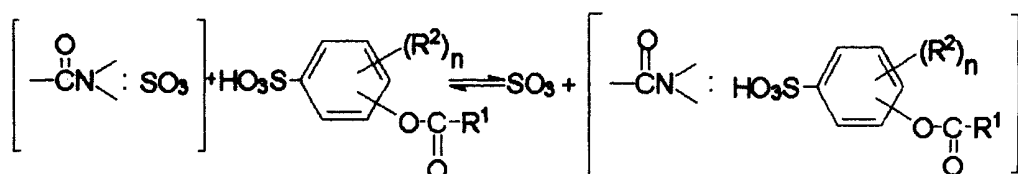


醯胺，醯亞胺等添加劑基本上也應有與酚同樣之舉動。結果生成醯胺，醯亞胺與 SO_3 之錯合物，但與酚之最大差

五、發明說明(19)

異為醯胺，醯亞胺畢竟為錯合物形成，而在酚， SO_3 本身反應，最後成為安定之酚磺酸。

也即上述錯合物由於反應系中生成存在之磺酸(包括目的物)而經如下式平衡反應，再度將 SO_3 放出反應系中而得。



至於羥基化合物，只要有羥基之基劑即可，因磺化反應中一般發生酯交換反應，故酚以外均會降低目的物之產率。上述效果均顯著。

酚類從醯氧基苯之製程以帶過成分由工業生產來看也可含有。

醯胺，羧酸，碳酸酯之添加可抑制酮酚，磺酸酯。

將游離 SO_3 暫時捕捉，使 SO_3 之對易士酸觸媒功能消失。游離 SO_3 之觸媒反應例為由於Fries轉位使醯氧基苯副生為酮酚，由於Friedel-Crafts反應副生為酮酚酯。

醯胺類與熱化中生成之醯氧基苯磺酸形成一種鹽，阻礙及抑制由於醯氧基苯磺酸之副反應途徑。

醯氧基苯磺酸與酚磺酸可副生磺酸酯。

實施例

下面舉實施例說明，但本發明不限於此，其中%無另行規定外，均以重量為基準。

實施例1

五、發明說明 (20)

於具備攪拌棒，溫度計，液體 SO_3 用滴液漏斗，裝填顆粒狀氯化鈣之乾燥管之漏斗冷卻管(熱化製程所需)之4頸燒瓶中加入癸酸苯酯(苯酯純度99.8%，含0.2%癸酸)150.0克，癸酸15.6克及二氯甲烷300克，邊攪拌邊以乾冰/乙醇浴冷卻為 -20°C 後，將Salfan(日曹金屬公司製造之液體 SO_3)51.3克以15分滴至充分攪拌之液面。此時為 $-20\sim-15^\circ\text{C}$ ，滴加後，昇至 40°C 而與二氯甲烷回流60分。經液體層析定量結果，目的物對及鄰癸酰氧基苯磺酸以合計產率99.0%(對體91.7%，鄰體7.3%)獲得。此時副反應率為0.9%。又將此磺酸溶液以5.0%NaOH水保持 $\text{pH}3\sim8$ 及 $30^\circ\sim40^\circ\text{C}$ 來中和，得將該磺酸保持98.5%之中和水溶液。磺化物之分析及中和物之純度測定條件如下：

(1)磺化物分析條件

依液體層析，用下列層析柱，溶離液及檢出器。

柱：Merck Liquospher 100 RP-18($5\mu\text{m}$)， $250\text{mm}\times4\text{mm}$

中溶離液：用下列A液，B液之梯度法A液：0.1 NaClO_4 在乙腈/水=30/70(vol/vol)

B液：乙腈100%

檢出器：UV260nm

(2)中和物之純度測定條件

依液體層析，與磺化物之分析相同條件下測定。

實施例2

用同實施例1之器具，將純度99.6%之間甲酚壬酸酯100.0克，壬酸9.5克，1,2-二氯乙烷100克攪拌冷卻至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

-30℃，在充分攪拌之液面於-32~-23℃以10分滴加 Salfan 34.5克。保持-10℃20小時，得原料酯目的物間甲酚壬酸酯之磺化物之產率98.3%，副反應率1.6%。

實施例3

用同實施例1之器具，將純度99.7%間甲酚十二酸酯100.0克，十二酸8.9克，二氯甲烷100克攪拌冷卻至-30℃，在充分攪拌之液面於-25~-20℃以10分滴加 salfan 29.0克，保持-10℃20小時，得原料用酚十二酸酯之磺化之產率98.5%副反應率0.3%。

對苯酯之羧酸類之影響

實施例4-7

所用原料苯酯為氯己酸苯酯，2-乙基己酸苯酯，異十八酸，苯酯，二十二酸苯酯，分別將氯己酸，2-乙基己酸，異十八酸，二十二酸對各苯酯添加5~20莫耳%，依實施例1之條件予以磺化。但實施例7中二氯甲烷代之以1,2-二氯乙烷，溶劑量為酯之10重量倍，各對應磺酸(鄰體，對體之合計)之產率如下表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

表 1

	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
苯酯種類*1	氯乙酸苯酯	2-乙基己酸苯酯	異十八酸苯酯	二十二酸苯酯
羧酸種類	氯己酸	2-己基己酸	異十八酸	二十二酸
添加量*2 (莫耳比對苯酯)	10.0	5.0	20.0	15.0
SO ₃ -量 (莫耳比對苯酯)	1.05	1.06	1.04	1.05
目的物產率*3(%)	99.4	97.9	99.2	98.5

註*1：苯酯皆按苯酯(總量)純度99.5%以上。

*2：羧酸添加量包括含在原料苯酯中之羧酸量。

*3：實施例6及7之目的物乃由Hiamine混合指示劑滴定來定量。

由表1得知，由於添加與原料苯酯之羧酸殘基一樣之羧酸，不拘取代代羧酸，無取代羧酸之種類，經C1-22羧酸苯酯之磺化，而得所求之磺化物，產率約98%以上，且副反應為2%以下。

實施例8-9

用如表2所示苯酯為原料苯酯，對各苯酯添加如表2所示羧酸10莫耳%，依實施例1之條件予以磺化。各對應之磺酸(鄰體，對體之合計)之產率如下表2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (23)

表 2

	實施例8	實施例9
苯酯種類*1	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(=\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$
羧酸 種類*2	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(=\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOH}$
添加量*3 (莫耳%對苯酯)	10.0	10.0
SO ₃ 之量 (莫耳比對苯酯)	1.10	1.10
目的物產率 (%)	97.1	97.5

註*1：苯酯皆按苯酯(總量)純度99.5%以上，環氧乙烷附加莫耳數乃示平均值。

*2：環氧乙烷附加莫耳數乃示平均值。

*3：羧酸添加量包括含在原料苯酯中之羧酸量。

羧酸添加量之影響

實施例10-14及比較例1-3

於十二酸苯酯(純度99.8%，含0.2%十二酸)加如表3所示添加量之十二酸，仿實施例1行磺化反應，以液體層析算出產率。

所得中和物(乾燥品)在60℃之造粒物性依下列基準評價。

評價基準

◎：造粒物性良好 ○：造粒物性普通 △：造粒物性不佳

結果如表3。

五、發明說明 (24)

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 3
十二酸添加量 (莫耳%對十二酸苯酯)	0.3	1	2.5	5	20	50	100	250
SO ₃ 之量 (莫耳比對十二酸苯酯)	1.05	1.06	1.05	1.05	1.04	1.05	1.10	1.10
十二酸苯酯反應率(%)	100	99.9	99.8	100	100	100	99.5	99.7
目的物產率(%)	91.0	94.0	96.6	98.5	99.2	99.1	98.4	98.5
中和物物性(乾燥品) (60°C)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△ 黏著性大

從表3得知，添加同種羧酸時，添加量對苯酯為2.5~200莫耳%時，以高產率得所求之磺化物，且造粒物性也良好。

各種添加劑之添加量之影響：

實施例15-17及比較例4-5

對3,5,5-三甲基己酸苯酯加如表4所示種類及量之添加劑，仿實施例1之條件行磺化反應，依液體層析算出產率，結果如表4。

表 4

	實施例 15	比較例 4	實施例 16	比較例 5	實施例 17
添加劑種類	3,3,5-三甲基己酸	倍半十二酸		107%聚磷酸*2	
添加量 (莫耳%對苯酯)	15.5	0.5	3.5	1.0	2.5
SO ₃ 之量 (莫耳比對苯酯)	1.06	1.07	1.1	1.1	1.1
磺化產率 (總計)(%)	98.5	90.6	95.2	93.2	96.3
推定副反應率(%) ^{*1}	1.3	9.4	4.8	6.8	3.5

註*1：苯酯之反應率(%)·磺化產率(總計，%)

*2：水分量為對3,5,5-三甲基己酸苯酯之1莫耳%以下。

五、發明說明 (25)

由表4得知，將添加劑對苯酯添加2.5莫耳%以上，則抑制非所望之副反應。

在添加劑之羧酸種類之影響

實施例18-21

對十二酸苯酯添加如下表5所示量各種羧酸，依實施例1之磺化條件反應，結果如表5。

原料十二酸苯酯乃用純度99.5%以上者。

表5

實施例No.		18	19	20	21
各種羧酸添加量 (莫耳%對十二酸苯酯)	十二酸	10	-	-	-
	癸酸	-	10	-	-
	壬酸	-	-	10	-
	丁酸	-	-	-	10
SO ₃ -量 (莫耳比對十二酸苯酯)		1.07	1.05	1.05	1.04
磺化產率 (%)					
總計		99.1	98.8	99.0	98.9
內容*1					
十二酸酯		99.1	90.4	90.0	89.5
癸酸酯			8.4		
壬酸酯				9.0	
丁酸酯					9.4
推定副反應率 (%)		0.8	1.0	0.8	0.7

註)*1：皆為磺氧基苯磺酸(對體與鄰體之合計)之產率。

實施例22

對十二磺氧乙磺氧基苯加十二酸10莫耳%，依實施例1之磺化條件反應，結果十二磺氧乙磺氧基苯之磺化物及十二酸苯酯之磺化物分別以90.2%，8.6%之產率獲得，合計98.8%，推定副反應率為0.6%。

五、發明說明 (26)

從表5及實施例2得知，無論所加羧酸為何，均良好地抑制副反應，全磺化產率高。但若欲以高產率得噻氧基苯磺酸，宜用具有相同烷基之羧酸。

添加劑之投入時期

實施例23

將十二酸苯酯以3.4公斤/小時由定量泵向上昇薄膜式 SO_3 氣體接觸連續反應器供給，將1.5% SO_3 濃度之管理為35℃之乾燥空氣稀釋之 SO_3 氣按 SO_3 為1.05公斤/小時流通。此時供給反應器所具備薄套之冷卻水之溫度至前半2m部為15℃，後半3m部為20℃。以氣流分離器分離之反應物之溫度為26℃。於反應物至本身發熱開始為止，將管理為15℃之含7重量%之十二酸之二氯甲烷按3.65公斤/小時之流量添加而充分混合稀釋。此時溶液為30℃，再加熱40℃1小時來完成反應。依液體層析定量之結果，得對及鄰十二噻氧基苯磺酸，產率98.5%。到反應率為1.4%。

實施例24

將預先含有25莫耳%十二酸之十二酸苯酯按3.77公斤/小時以定量泵向薄膜流下式 SO_3 氣接觸連續反應器供給，將1.0% SO_3 濃度之管理為35℃之乾燥空氣稀釋之 SO_3 氣按 SO_3 為1.05公斤/小時流通。此時供給反應器所具備護套之冷卻水之溫度至前半2m為15℃，後半3m部為20℃。以氣液分離器分離之反應物為25℃。將反應物供給連續擠壓式捏和器，以10℃冷卻水充分捏和後，在連續擠壓式捏和器內以40℃熱化40分，結果得對及鄰十二噻氧基苯磺酸，產率97.5%。副反應率為2.3%，多半為酮類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(27)

實施例25

將十二酸苯酯(純度99.0%，含0.6%十二酸及0.4%酚)按3.91公斤/小時(14.0莫耳/小時)用定量泵導入連續薄膜式反應器(內徑14mm中，長4m)，再導入以空氣稀釋之濃度2.0容量%SO₃來作用。於此導入SO₃ 1.14公斤/小時(14.3莫耳/小時，即對十二酸苯酯為1.02莫耳倍)。供給反應器護套之冷卻水為30℃。以氣液分離器分離即後之反應物為30℃，隨即將十二酸按0.28公斤/小時(1.4莫耳/小時，對十二酸苯酯為10莫耳%)添加混合(後添加)。混合物在50℃加熱熟化來完成反應，此乃依液體層析在熟化經時確認。熟化時間為40分。液體層析定量結果，得對體及鄰體之十二醯氧基苯磺酸，產率94%。使反應完成之磺化物以NaOH水保持pH5-7，30~40℃，而連續中和。中和保持率為99%。所得中品之色相在目的物10%濃度溶液為APHA 40。

磺化物之分析及中和物之純度測定乃仿實施例1施行。

實施例26-28

在實施例25一樣之反應器及條件，以氣液分離器分離即後添加(後添加)之十二酸之量依如表6所示，對十二酸苯酯成50，100及150莫耳%地添加混合。這些反應完成所需之SO₃量為對十二酸苯酯分別1.05，1.10及1.15莫耳倍，將此量導入反應器來使用。與這些對應之目的物磺酸(鄰體，對體之合計)之產率及中和品之色相如表6。

實施例29-30

在實施例25一樣之反應器及條件，對十二酸苯酯添加混合十二酸10莫耳%而導入反應器。氣液分離即後後添加之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(28)

十二酸之量如表6，對十二酸苯酯為10及40莫耳%。這些反應完成所需之 SO_3 量為對十二酸苯酯之1.05莫耳倍，將此量導入反應器來使用。與這些對應之目的物磺酸之產率及中和品之色相如表6。

實施例31

不施行十二酸之後添加，對十二酸苯酯添加混合十二酸50莫耳%。除導入反應器之外，均仿實施例25之反應器之條件施行。反應完成所需之 SO_3 之量為對十二酸苯酯之1.20莫耳倍，將此量導入反應器來使用。對應之目的物磺酸之產率及中和品之色相如表6。

比較例6

除不施行十二酸之後添加以外，均仿實施例25之反應器及條件施行。對應之目的物磺酸之產率及中和品之色相如表6。

表6

		實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	比較例 6
十二酸添加量	前添加 ^{*1}	0.8	0.8	0.8	0.8	10	10	50	0.8
(莫耳%對十二酸苯酯)	後添加 ^{*2}	10	50	100	150	10	40	0	0
SO_3 之量 (莫耳比對十二酸苯酯)		1.02	1.05	1.10	1.15	1.05	1.05	1.20	1.02
目的物收率(%)		95	96	98	98	95	97	95	80
中和物色相 (10%濃度溶液)		APHA 40	APHA 25	APHA 15	APHA 15	APHA 30	APHA 20	APHA 200	APHA 300

註)

*1：前添加；與 SO_3 作用前之噻氧基苯中十二酸量

*2：後添加；與 SO_3 作用後之十二酸添加量

五、發明說明(29)

從表6得知，用薄膜式磺化裝置時，將添加劑之至少一部分作後添加，則可更提高目的物之產率，且與前添加相較，可減少 SO_3 之使用量，所得中和品之色相也淡，結果良好。

實施例32-38

將癸酸苯酯(純度92.8%，含6.4%癸酸及0.8%酚，即對癸酸苯酯，將癸酸作為前添加份含10莫耳%)4.01公斤/小時(15.0莫耳/小時)用定量泵導入與實施例25一樣之反應器。 SO_3 乃以1.26公斤/小時(15.75莫耳/小時，對癸酸苯酯為1.05莫耳倍)導入。此時，以空氣稀釋之 SO_3 之濃度各如表7。 SO_3 接觸溫度(在癸酸苯酯與 SO_3 接觸混合之溫度，以供給反應器獲套之冷卻水控制)，後添加劑混合溫度(於氣液分離之反應物立即添加混合癸酸之溫度，及熟化溫度各如表7。氣液分離即後在反應物後添加之癸酸量以0.775公斤/小時(4.50莫耳/小時，對癸酸苯酯之30莫耳%)施行，反應完成乃由液體層析，作熟化經時分析確認。反應完成之磺化物以 NaOH 水保持 $\text{pH}4\sim8$ ， $20\sim40^\circ\text{C}$ 來中和，酯之保持率皆98%以上。依液體層析定量之磺化反應中對體與鄰體合計之十二醣氧基苯磺酸之產率及所得中和品之色相(在十二醣氧基苯磺鈉10%溶液之APHA測定)如表7。

表7

		實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38
癸酸添加量	前添加	10						
(莫耳%對癸酸苯酯)	後添加	30						
SO_3 氣濃濃	(容量%)	25	1	5	25	25	25	25

五、發明說明 (30)

SO ₃ 接觸溫度 (°C)	30	30	30	10	50	30	30
後添加劑混合溫度 (°C)	30	30	30	15	30	50	30
熟化溫度 (°C)	50	50	50	40	50	50	65
目的物產率 (%)	96	97	95	97	95	95	96
中和物色相 (10%濃度溶液)	APHA 30	APHA 20	APHA 50	APHA 15	APHA 60	APHA 50	APHA 40

實施例 39

將十二酸苯酯(純度99.0%，含0.6%十二酸及0.4%酚)按3.91公斤/小時(14.0莫耳/小時)用定量泵導入如實施例25之反應器，同時將以空氣稀釋之1.5容量%SO₃按SO₃為1.16公斤/小時(14.6莫耳/小時，即對十二酸苯酯為1.04莫耳倍)導入。此時供給反應器護套之冷卻水為20℃。氣液分離器分離即後之反應物為23℃，隨即將十二酸之 α 位磺化物(將十二酸在如實施例25之反應器以SO₃莫耳比1.05倍，於40~60℃磺化處理之物)按0.80公斤/小時(2.8莫耳/小時，對十二酸苯酯為20莫耳%)添加混合。將此混合物在連續擠壓式捏和器作50℃熟化1小時後，在連續中和器以NaOH保持pH5~7，30~40℃來中和。由此磺化反應，對體與鄰體之十二硫氧基磺酸之產率95%，中和品之色相在目的物10%溶液為APHA 60。

實施例 40

依實施例39之條件，將氣液分離即後添加之添加劑代之以聚磷酸(縮合度116%)按0.355公斤/小時(按磷酸骨架4.20莫耳/小時，對十二酸苯酯為30莫耳%)施行。結果，磺化反應中目的磺酸之產率為95%，中和品之色相在目的物10%溶液為APHA 40。

五、發明說明 (31)

以下就添加劑(6)，(7)及(8)之實施例詳細說明。

實施例41

於具備攪拌棒，溫度計，有顆粒狀氯化鈣乾燥管之液體 SO_3 用滴液漏斗及漏斗冷卻管(熟化所需)之四頸燒瓶加入癸酸苯酯(純度99.8%，含0.16%癸酸及0.02%酚)150.0克(0.603莫耳)，酚2.84克(0.030莫耳)，二氯甲烷300克，在常溫攪拌溶解後，在乾冰/丙酮浴冷卻至 -20°C ，隨即將 Salfan(日曹金屬公司製造之液體 SO_3)52.2克(0.677莫耳)以15分滴加在充分攪拌之液面。此時為 $-22\sim-16^\circ\text{C}$ 。滴完後，目的為之產率為11%。就此溫度將乙醯胺(東京化成公司製造)14.2克(0.241莫耳)作一次添加而充分攪拌混合約10分後，昇至 40°C 而與二氯甲烷回流30分。經液體層析定量結果，目的物對及鄰十二醯氧基苯磺酸分別以92.0%及7.1%，合計99.1%之產率獲得。此磺酸溶液及5.0%NaOH水以保持pH3~8及 $30\sim40^\circ\text{C}$ 同時滴加來中和。最後pH為5.2(10%有效份)。結果得保持該磺酸98.8%之中和物水溶液。

以下，磺化物及中和物之純度測定除另行規定外，均仿實施例1施行。

實施例42

用如實施例41之器具，將純度99.6%之間甲酚壬酸酯100.2克(0.402莫耳)，壬酸6.36克(0.040莫耳)，酚3.78克(0.040莫耳)及1,2-二氯乙烷400克充分攪拌溶解後，冷卻至 -30°C ，隨即將 Salfan 37.8克(0.472莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (32)

耳)，於 $-32\sim-27^{\circ}\text{C}$ 以10分滴至充分攪拌之液面。此目的物之產率為21.5%。滴完後，加N,N'-二乙醯基乙二胺(東京化成公司製造)11.6克(0.080莫耳)。就此溫度攪拌混合10分後，在 40°C 熱化1小時，得間甲酚壬酸酯之磺化物，產率98.9%。

比較例7

不施行酚及乙醯胺之添加，除與其隨伴之 SO_3 莫耳比之若干調整外，仿實施例41反應。

於具備攪拌棒，溫度計，有顆粒狀氯化鈣乾燥管之液體 SO_3 用滴液漏斗及漏斗冷卻管(熱化所需)之四頸燒瓶投入癸酸苯酯(純度99.8%，含0.16%癸酸及0.02%酚)150.0克(0.603莫耳)及二氯甲烷300克，邊攪拌溶解，邊在乾冰/丙酮浴冷卻為 -20°C 後，將Salfan(日曹金屬公司製造之液體 SO_3)50.7克(0.632莫耳)以15分滴在充分攪拌之液面，此時為 $-21\sim-16^{\circ}\text{C}$ 。滴完後，為與實施例41比較，就此溫度攪拌混合10分後，昇至 40°C 而與二氯甲烷回流30分。由液體層析定量之結果，目的物對及鄰癸醯氧基苯磺酸分別以85.6%及6.9%，合計92.5%之產率獲得。癸酸苯酯之反應率為99.9%以上。主要副反應物為磺酸酯，從苯酯之轉化率佔4.8%其餘為酮酚及酮苯酯。

比較例8

除將乙醯胺與癸酸苯酯預先混合外，均仿實施例41反應。

五、發明說明()

於具備攪拌棒，溫度計，有顆粒狀氯化鈣乾燥管之液體 SO_3 用滴液漏斗及漏斗冷卻管(熱化所需)之四頸燒瓶投入癸酸苯酯(純度99.8%，含0.16%癸酸及0.02%酚)150.0克(0.603莫耳)，酚2.84克(0.030莫耳)，乙醚胺14.2克(0.241莫耳)及二氯甲烷300克，先在常溫攪拌溶解，次在乾冰/丙酮浴冷卻為 -20°C 後，將Salfan(日曹金屬公司製造之液體 SO_3)53.1克(0.663莫耳)以15分滴在充分攪拌之液面，此時為 $-22\sim-18^\circ\text{C}$ 。滴完後，為與實施例41比較，就此溫度攪拌混合10分後，昇至 40°C 而與二氯甲烷回流30分。由液體層析定量之結果，目的物對及鄰癸醚氧基苯磺酸分別以58.6%及4.1%，合計62.7%之產率獲得。癸酸苯酯殘留36.1%。

在苯酯之羧酸種類之影響

實施例43-48

對於原料苯酯，就氯己酸苯酯，2-乙基己酸苯酯，辛酸苯酯，壬酸苯酯，異十八酸苯酯，二十二酸酯，以如實施例41之器具及反應條件反應。 SO_3 之莫耳比乃示對苯酯及酚之合計莫耳數之數值。結果對應之磺酸(鄰體與對體之合計)之產率如下表。

表 8

	實施例					
	43	44	45	46	47	48 ^{*4}
酯	氯己酸 苯酯	2-乙基己 酸苯酯	辛酸苯酯	壬酸苯酯	異十八酸 苯酯	2-乙基己 酸苯酯
莫耳比 (酚/酯)	5	10	10	10	10	10
SO_3 莫耳比 ^{*1}	1.07	1.08	1.08	1.08	1.08	1.07
莫耳比 ^{*1} (添加物 ^{*2} /酯)	30	40	40	40	40	40
目的物產率(%)	97.8	98.5	99.3	99.1	98.1 ^{*3}	98.9 ^{*3}

五、發明說明()

註)

- *1：對苯酯及酚之總量之莫耳比。
- *2：添加物以N,N'-二乙醯基乙二胺代替乙醯胺，莫耳比乃示對醯胺部分構造之數值。
- *3：依使用Hiamine混合液之Epton法來測定。
- *4：除二氯甲烷代之以1,2-二氯乙烷，及溶劑量改為對酯之10重量倍外，用如實施例1之條件。

使用之酯均純度99.5%以上(按總苯酯含量)。

添加量之影響

實施例49-52及比較例9-15

將十二酸苯酯仿實施例41反應，酚之添加量照舊，添加物之添加量之效果如下表。添加劑以丁二醯亞胺代替乙醯胺。

表 9

	比較 例 9	比較 例 10	實施 例 49	實施例 50	實施 例 51	實施 例 52	比較 例 11	比較 例 12	比較 例 13	比較 例 14	比較 例 15
添加劑添加時期	SO ₃ 作用後立即添加						在苯酯預先混合				
添加量	0	0	2.5	5	50	250	500	5	50	100	250
(莫耳%對十二酸苯酯)	1.05	1.05	1.06	1.06	1.10	1.10	1.10	1.05	1.20	1.20	1.20
SO ₃ 莫耳比*1											
十二酸苯酯反應率	100	100	100	100	99.5	97.5	95.1	96.0	56.9	5.8	1.0
目的物產率(%)	92.0	95.0	97.6	98.5	98.2	96.1	94.6	93.0	55.0	5.3	0.9

五、發明說明 (35)

薄膜磺化

比較例 17：仿 JP-A 62-30752 之條件行磺化反應

將由酚及十二醴氣之酯化調製之十二酸苯酯(純度 99.0%，含 0.61% 十二酸(對苯酯 0.85 莫耳%)，0.37% 酚(1.1 莫耳%))按 3.91 公斤/小時(苯酯 14.0 莫耳/小時)用定量泵供給薄膜流下式 SO_3 氣連續磺化反應裝置(內徑 14mm，管長 4m)，將管理為 40°C 之 2.5% 濃度(vol/vol，乾燥空氣來稀釋)之 SO_3 氣按 SO_3 為 1.22 公斤/小時(15.3 莫耳/小時)流通。此時供給反應器護套之冷卻水之溫度在前半 2m 及後半 2m 均為 30°C ，由氣液分離器分離之反應物為 33°C 。將此反應物在如實施例 41 之四頸燒瓶邊攪拌邊分批熟化。並為免固化行溫度管理(初 50°C ，最後 70°C)。1 小時後，經高速液體層析，結果對及鄰十二醴氣基苯磺酸分別為 72% 及 5%，合計 77% 之產率獲得。

此時苯酯之反應率為 99.9% 以上，副反應物(苯酯轉化率)為磺酸酯 9%，醴苯酯及醴酚各 0.4%，醴苯酯磺化物 1.2%，酚磺酸等 4.7%，其他來雜成分等等呈現在層析(不明成分約 8%(差份))。

實施例 53：依本發明條件之薄膜磺化反應

將從酚及十二酸之脫水酯化所調製之十二酸苯酯(純度 91.8%，含十二酸 7.65%(對苯酯 11.5 莫耳%)，酚 0.47%(1.5 莫耳%))按 3.91 公斤/小時(13.0 莫耳/小時)用定量泵供給薄膜流下式 SO_3 氣連續磺化反應裝置(內徑 14mm，管長 4m)，將管理為 40°C 之 2.5% 濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

(vol/vol, 以燥空氣稀釋)之 SO_3 氣按 SO_3 1.14公斤/小時(14.2莫耳/小時)流通。此時供給反應器護套之冷卻水之溫度在前半2m, 後半2m均為 30°C , 由氣流分離器分離之反應物為 33°C , 酸價為186.6, 目的物產率為37%。從令磺化劑作用至經氣液分離器得反應物之滯留時間為約25秒。將此反應物至自己發熱開始, 在如實施例41之四頸燒瓶預先量取丁二醯亞胺30.0克, 則在冷水浴(5°C)邊冷卻邊整氮氣流下攪拌而約4分來量取291.0克。此時內部溫度為 40°C 。將此為免固化而行溫度管理(初 50°C , 最後 60°C), 邊攪拌邊分批熱化。30分後, 經高速流體層析之結果, 對及鄰十二醯氧基苯磺酸分別以 80°C 及7%, 合計87%之產率獲得。

此時苯酯之反應率為99%, 副反應物(苯酯轉化率)磺酸酯0.8%, 酮苯酯0.1%, 酮酚0.4%, 酮苯磺化物1.1%, 酚磺酸等8.1%, 其他若干夾雜成分呈現於層析上, 但與比較例17相較, 夾雜物之數, 尤其量減少(不明成分減少至約3%(差份))。

實施例54: 實施例53+酚(加在苯酯)

於實施例53所用之十二酸苯酯加酚來調製之十二酸苯酯(純度89.4%, 含十二酸7.45%(對苯酯11.5莫耳%), 酚3.05%(10.0莫耳%))按3.95公斤/小時(12.8莫耳/小時), 酚1.28莫耳/小時, 在 35°C 用定量泵供給薄膜流下式 SO_3 氣連續磺化反應裝置(內徑14mm, 管長4m), 將管理為 40°C 之2.5%濃度(vol/vol, 以燥空氣稀釋)之 SO_3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

氣按 SO_3 1.21 公斤/小時 (15.1 莫耳/小時) 流通。此時供給反應器護套之冷卻水之溫度在前半 2m，後半 2m 均為 30°C ，由氣流分離器分離之反應物為 32°C ，酸價為 190.8，目的物產率為 44%。

將此反應物至自己發熱開始，在如實施例 41 之四頸燒瓶預先量取丁二醯亞胺 30.0 克，則在冷水浴 (10°C) 邊冷卻邊整氮氣流下攪拌而約 4 分來量取 299.1 克。此時內部溫度為 42°C 。將此為免固化而行溫度管理 (初 50°C ，最後 60°C)，邊攪拌邊分批熟化。30 分後，經高速流體層析之結果，對及鄰十二醯氧基苯磺酸分別以 8°C 及 88%，合計 96% 之產率獲得。

此時苯酯之反應率為 99%，副反應物 (苯酯轉化率) 磺酸酯 1.3%，酮苯酯 0.3%，酮酚 0.5%，酮苯磺化物 0.7%，酚磺酸等 10% (包括從所添加之酚之生成分)，其他若干夾雜成分呈現於層析上，但與比較例 13 相較，夾雜物量減少比較例 17 大幅減少 (不明成分減少至約 1% (差份))。

以 NaOH 水之中和物之色相 (10% 有效分濃度溶液) 為 APHA 30。

實施例 54-1

氣液分離後添加之丁二醯亞胺 30.8 克代之以十二酸 30.0 克之外，仿實施例 54 反應。但熟化溫度為初期 50°C ，最後 70°C 。仿實施例 54 熟化 30 分後，經高速液體層析之結果，對及鄰十二醯氧基苯磺酸分別以 7% 及 88%，合計 95% 之產率獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

此時，苯酯之反應率為99.9%以上，副反應物(苯酯之轉化率)為磺酸酯0.9%，酮苯酯0.4%，酮苯酯磺化物0.9%，酚磺酸等10%(含從添加之酚之生成分)，以NaOH水中和之中和物之色相(10%有效分水溶液)為APHA 50。

實施例54-2

除薄膜流下式SO₃氣連續磺化反應裝置(內徑14mm，管長4m)代之以薄膜上昇式SO₃氣連續磺化反應裝置(內徑14mm，管長2.0m)外，依實施例54之反應條件反應。但供給反應器護套之冷卻水溫度前半0.5m為15℃，後半1.5m為30℃。

此時由氣液分離器分離之反應物為31℃，酸價為190.1。目的物產率為32%。從令磺化劑作用至得反應物之滯留時間為約15秒。

與實施例54一樣之熟化條件得對及鄰十二磺氧基苯磺酸，產率分別為7%及89%，合計96%。

添加量之影響，各種添加劑

實施例55，56及比較例17

除十二酸苯酯代之以壬酸苯酯(純度98.9%，含壬酸0.40%(對苯酯0.60莫耳%，酚0.63%(1.59莫耳%))，丁二磺亞胺代之以如下表之添加劑外，仿實施例53及54之條件反應，結果如下表。

五、發明說明 (39)

表 10

	比較例 17	比較例 18	實施例 55	比較例 19	實施例 56
酚 添加量(莫耳%對苯酯)	1.1	1.6	10	1.6	10
添加量 ^{*1}	十二酸	尿 素		碳酸二乙酯	
添加量(莫耳%對苯酯)	1.1	2.0	40	2.0	40
SO ₃ 莫耳比 ^{*2}	1.05	1.07	1.08	1.08	1.08
苯酯反應率(%)	100	100	98	100	97
目的磺化產率(合計)	77	81	95	80	93
副生成物 (%) ^{*3}					
磺酸酯	9	5	1.3	6	1.0
酮苯酯	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
酮酚	0.4	0.6	0.5	0.5	0.4
酮苯酯磺化物	1.2	1.1	1.2	1.1	1.3
酚磺酸等	4.7	7.0	8.5	7.4	10.0
不明成分 ^{*4}	約8	約6	約1	約6	約1

註)

*1：本表中之實施例均含壬酸0.6莫耳%

*2：對苧苯酯及酚合計之莫耳比

*3：從苯酯之轉化率

*4：不明成分=(100+酚)-(目的磺化產率)-(上述副生成物小計)

實施例57：添加劑種類之影響

除丁二醯亞胺化之以如下列添加劑外，仿實施例54行磺化反應，結果如下表。添加量均按醯胺部分構造對苯酯40莫耳%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (40)

表 11

實施例	添加劑	*1 反應率	*2 產率
57	甲基己醯胺	98	94
58	N,N-二甲基乙醯胺	95	91
59	十二醯胺	99	96
60	苄醯胺	95	90
61	甲磺醯胺	99	95
62	對甲基磺醯胺	94	88
63	N,N,N',N''-四甲基丁二醯亞胺	97	94
64	己二醯二醯胺	98	93
65	N,N'-二乙醯乙二胺	100	95
66	N,N',N''-三乙醯二乙二胺	99	93
68	ϵ -己內醯胺	97	92
69	N-甲基吡咯啉酮	95	90
70	聚乙炔吡咯啉酮	96	92
71	四乙醯乙二胺	90	55+30 ^{*3}
72	N-十二基丁二醯亞胺	100	95
73	酞醯亞胺	87	84+13 ^{*3}
73-1	尿素	93	87
74	二甲脲	97	93
67	四乙醯乙炔脲	98	68+27 ^{*3}
67-1	乙炔脲	95	90
75	1,3-二甲基-2-咪唑酮	99	95
76	碳酸二甲酯	97	92
77	碳酸仲乙酯	95	89
78	碳酸丁二苯酯	70	68+28 ^{*3}
79	碳酸辛苯酯	68	65+30 ^{*3}
80	硫脲	100	95
比較例 20	無添加	100	77

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (41)

註)

- *1 : 十二苯酯之反應率
- *2 : 鄰及對十二醯氧基苯磺酸之合計
- *3 : 鄰及對乙醯氧基苯磺酸副生約30%
- *4 : 副生酸醯亞胺磺酸
- *5 : 副生對應添加劑之磺酸

實施例81

酚添加：添加時期及添加量之影響

用如實施例53之條件，苯酯用低含量酚之十二酸苯酯(純度73.4%，含十二酸，26.6%(對苯酯49.9莫耳%)及酚0.02%(0.08莫耳%))，將酚依如下表之量及時期添加。 SO_3 莫耳比固定 $SO_3/(苯酯+酚)=1.07$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

表 12

	比較例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	比較例	實施例	實施例	比較例	實施例	實施例	比較例
添加劑添加時期	21	81	82	83	84	85	22	86	87	88	23	令SO ₃ 作用即後(添加)		
酚添加量 (莫耳%對十二酸苯酯)	0.08	1.0	5	10	50	100	200	5	50	100	250			
十二酸苯酯反應率	100	100	100	100	100	99	99	99	95	92	不能實施			
目的物產率*1	92	93	94	95	95	94	94	94	91	85				
副產物*2														
酮苯酯磺化物	3.5	1.6	1.1	0.5	0.5	0.4	0.4	1.0	1.1	1.5	在薄膜反應器中 粘度上昇			
磺酸酯	0.5	0.5	0.6	0.6	0.9	1.5	4.2							

五、發明說明(43)

實施例89：實施例53+酚磺酸(加在苯酯)

酚代之以酚磺酸，對苯酯用10莫耳%以外，仿實施例54反應，結果對及鄰十二磺氧基苯磺酸分別以86%及7%，合計93%之產率獲得。

此時苯酯之反應率為99%，副反應物(苯酯轉化率)磺酸酯1.6%，酮苯酯0.3%，酮酚0.4%，酮苯酯磺化物0.7%，雖有其他少量夾雜成分呈現層析上，但與實施例54一樣，與實施例53相較量減少，比之較例17大量減少。

參考例：酚磺酸之調整

於具備攪拌棒，溫度計，冷卻管及吹SO₃用插管之四頸燒瓶將酚(和光純藥公司製造，純度99.5%)300.0克(3.17莫耳)加熱50℃，並在冷卻管循環50℃溫水。充分攪拌而保持50℃，並流通0.51/分之N₂，在保持120℃之油浴中SO₃發生裝置中以4小時滴加液體SO₃ 276.8克(3.46莫耳)而行氣化，吹入酚後，昇至100℃行熟化小時，得粉紅色酚磺酸546.5克。

組成分析之結果，對酚磺酸78.2%，鄰酚磺酸5.0%，酚二磺酸9.9%，二(4-羥苯基)硫5.9%，酚0.1%，H₂SO₄ 0.7%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 醃氧基苯磺酸或其鹽之製法)

本發明能以比以往更高產率，更高選擇性，且以良好之色相又廉價地工業化製造醃氧基苯磺，係在將醃氧基苯(1)磺化以製造對應之醃氧基苯磺酸(5)或其鹽之時，添加任一下列添加劑之羧酸(2)，烷基磷酸酯(3)，聚磷酸(4)，醃胺苯化合物(6)，碳酸酯化合物(7)及羥基化合物(8)。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR PREPARING ACYLOXYBENZOIC ACID OR
THE SALT THEREOF)

ァシルオキシベンゼンスルホン酸又はそのはその塩
の製造方法

The present invention provides a process for industrially producing acyloxybenzoic acid in higher yield, higher selectivity, better color and at lower cost, compared with conventional processes. When sulfonating acyloxybenzene (1) or the salt thereof to produce corresponding acyloxybenzoic acid or the salt thereof, any one of carboxylic acid (2), alkyl phosphate (3), polyphosphoric acid (4), amide compound (6), carboxylic ester compound (7), and hydroxyl compound (8) is added as an additive.

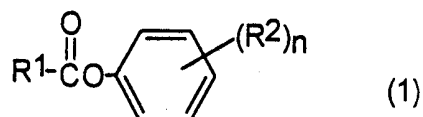
修正

本 年 月 日

86. 1. 06

補充 六、申請專利範圍

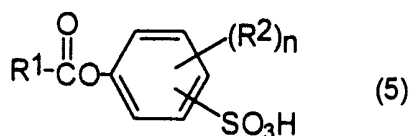
1. 一種醚氧基苯磺酸之製法，其特徵為在用 SO_3 來磺化如下式(1)醚氧基



(式中 R^1 ：可有鹵素取代又可插入酯基，醚基，醚胺基或伸苯基之總碳數1~35之直或分枝烷基或烯基，或苯基，

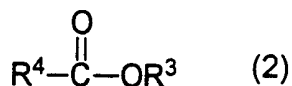
R^2 ： C_{1-4} 直或分枝烷基，甲氧基或乙氧基，

n ：0~2，若 $n=2$ 時，一個 R^2 可相或相異)以製造如下式(5)之醚氧基苯磺酸時；



(其中 R^1 ， R^2 及 n 之意義同上)

添加由如下式(2)羧酸或其酯



(式中 R^3 ：H 或 C_{1-3} 烷基，

R^4 ：可任意有鹵素，磺酸基，羧基，羥基或苯基取代也可插入酯基，醚基，醚胺基或伸苯基之總碳數2~35之直或分枝烷基或烯基，或無取代或有羧基或烷基取代之苯基)，

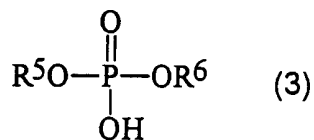
如下式(3)之烷基磷酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

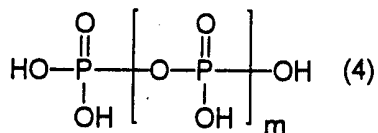
六、申請專利範圍



(式中 R^5 : C_{1-22} 直或分枝烷基,

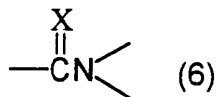
R^6 : H 或 C_{1-22} 直或分枝烷基, 也可與 R^5 相同或相異),

如下式 (4) 聚磷酸



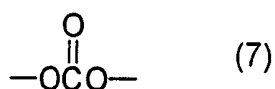
(式中 m 為磷酸之平均縮合度, $0 < m \leq 10$),

分子內有如下式 (6) 官能基或鍵結之鹽胺等化合物,

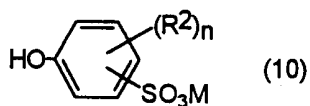
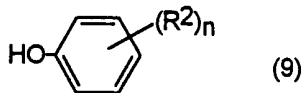


(式中 X : O 或 S)

有如下式 (7) 官能基之碳酸酯化合物 (7),



及如下式 (9) 或 (10) 之酚或取代酚:



(各式中 R^2 : C_{1-4} 直或分枝低烷基, 或甲氧基, 乙氧基,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

n : 0~2 之整數，若 $n=2$ 時，兩個 R^2 可相同或相異，

$M:H$ ，鹼金屬，鹼之金屬，銨，取代銨或四級銨)

所構成之群所選出之至少一種以上之添加劑，但化合物(6)乃於添加磺化劑後添加，對化合物(1)添加(2)-(7)2.5~200 莫耳%，(9)或(10)1~100 莫耳%。

2. 根據申請專利範圍第1項之製法，式(1)中 R^1 為可有鹵素取代之 C_{5-18} 直或分枝烷基。
3. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中反應系實質上無水存在。
4. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑為式(2)中 R^2 為 H ， R^4 為可有鹵素取代又可有酯基，醚基或噻胺基插入之總碳數5~35之直或分枝烷基之羧酸。
5. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑為式(2)中 R^2 為 H ， R^4 為與式(1)噻氧基苯中 R^1 相等之基之羧酸。
6. 根據申請專利範圍第5項之製法，式(1)中 R^1 ，及式(2)中 R^4 為 C_{11} 烷基，式(2)中 R^3 為 H 。
7. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑為式(3)中 R^5 為 C_{8-14} 直或分枝烷基， R^6 為 H 之烷基碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加為式(4)聚磷酸，其水分量為對式(1)噻氧基苯之5莫耳%以下。
9. 根據申請專利範圍第1-8項中任一項之製法，其中由磺化劑之磺化乃用薄膜式磺化裝置施行，將上述式(2)羧酸或其酯，式(3)烷基磷酸酯及上述式(4)聚磷酸所選出之一種或二種以上添加劑之至少一部分在上述磺化處理後添加而熟化。
10. 根據申請專利範圍第9項之製法，其中磺化處理後添加之添加劑之量為對式(1)噻氧基苯之2.5-200莫耳%。
11. 根據申請專利範圍第1項之製法，乃添加選自添加劑(2)，(3)及(4)之至少一種。
12. 根據申請專利範圍第12項之製法，其中式(1)之 R^1 為 C_{1-21} ，式(2)之 R^4 為可有鹵素，羧基，羥基或苯基任意取代，又可有酯基，醚基，噻胺基或伸苯基插入之總碳數2-21之直或分枝烷基或烯基，或可無取代或有羧基或烷基取代之苯基。
13. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加選自添加劑(6)，(7)及(9)或(10)之至少一種。
14. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加選自添加劑(2)，(6)及(9)或(10)之少一種。
15. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑(2)在磺化劑添加後添加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

六、申請專利範圍

16. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑(6)在磺化劑添加後添加。
17. 根據申請專利範圍第16項之製法，其中添加劑為脲化合物、鹽胺化合物或鹽亞胺化合物。
18. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中添加劑(9)或(10)乃在磺化前添加。
19. 根據申請專利範圍第1項之製法，係用薄膜式磺化裝置來磺化。
20. 根據申請專利範圍第1項之製法，係併用二種以上添加劑。
21. 根據申請專利範圍第1項之製法，係併用選自(2)，(6)及(9)或(10)之二種以上添加劑。
22. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中化合物(6)乃選自非環狀單鹽胺化合物，聚鹽胺化合物，環狀鹽胺化合物，非環狀鹽亞胺化合物，聚鹽亞胺化合物，環狀鹽亞胺化合物，非環狀單脲化合物，聚脲化合物，環狀脲化合物，非環狀單硫鹽胺化合物，聚硫鹽胺化合物，環狀硫鹽胺化合物，非環狀硫鹽亞胺化合物，環狀硫鹽亞胺化合物，硫脲化合物。
23. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中化合物(6)乃選自乙鹽胺，丁二鹽胺，N,N'-二乙鹽基乙二胺，N,N',N''-三乙鹽基二乙三胺，四乙鹽基乙炔脲基，尿素，乙烯脲，丁二鹽亞胺，酞鹽亞胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

24. 一種磺酸鹽之製法，乃將得自申請專利範圍第1項之
鹽氧基苯磺酸予以中和。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂