

명세서

발명의 명칭: 티오메틸페놀 유도체의 제조방법

기술분야

- [1] 티오메틸페놀 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 티오메틸페놀 유도체는 플라스틱, 고무, 오일 등에서 산화방지제로 사용되고 있다.
- [3] 이러한 티오메틸페놀 유도체는 촉매 존재 하에서 페놀 유도체를 파라포름알데히드, 메르캅탄 유도체와 반응시켜 제조되나, 반응온도가 과도하게 높거나 반응시간이 길어 이를 개선하기 위한 여러가지 방법이 시도되었다.
- [4] 예를 들어, 염기 존재 하에서 반응을 수행하거나, 환원제 등을 사용하는 방법이 제안되었으나 정제시간이 과도하게 길고, 반응 및 정제 과정에서 변색이 발생하는 문제점이 있었다.
- [5] 한국등록특허 제813173호, 제813174호, 제926796호, 제963311호 등에는 염기와 산이 동시에 존재하는 조건 하에서 반응을 수행하고, 산으로 정제하여 변색을 감소시키는 방법이 제안되었다.

발명의 상세한 설명

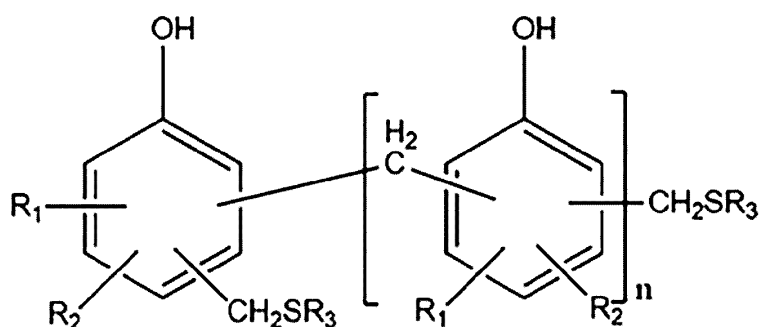
기술적 과제

- [6] 최종제품의 변색을 더 감소시키고, 안정성을 개선하며 정제공정의 친환경성 및 공정 전체의 에너지효율을 개선한 티오메틸페놀 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

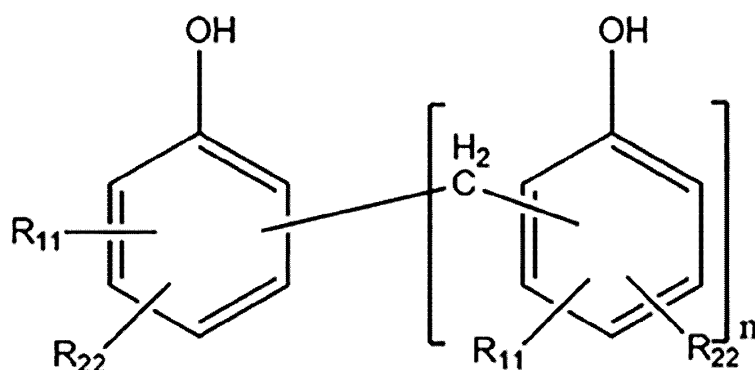
- [7] 일 측면에 따르면, (a) 탄소 수 3~10의 헤테로고리형 염기(base)와 산(acid)이 동시에 존재하는 조건 하에서 하기 화학식 2로 표시되는 페놀 유도체, R_4SH 로 표시되는 메르캅탄 유도체 및 파라포름알데히드를 반응온도 T_1 에서 1차 반응시키는 단계; 및 (b) 반응온도 T_2 에서 2차 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 티오메틸페놀 유도체를 제조하는 단계;를 포함하고, $T_1 < T_2$ 를 만족하는, 티오메틸페놀 유도체의 제조방법이 제공된다:
- [8] [화학식 1]

[9]



[10] [화학식 2]

[11]



[12] 상기에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기, $-CH_2SR_3$ 중에서 선택되고, R_3 및 R_4 는 각각 $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기 중에서 선택되고, R_{11} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기 중에서 선택되고, n 은 0 또는 1이다.

[13] 일 실시예에 있어서, 상기 티오페닐페놀 유도체의 제조방법은 $95^\circ\text{C} < T_1 + 5^\circ\text{C} \leq T_2 < 120^\circ\text{C}$ 를 만족할 수 있다.

[14] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 각각 1~5시간 동안 수행될 수 있다.

[15] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계는 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 용매 0.5~50.0당량의 존재 하에서 수행될 수 있다.

[16] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 물 또는 알코올일 수 있다.

[17] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 염기 0.01~0.50당량이 사용될 수 있다.

[18] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 염기는 피롤, 피롤리딘, 이미다졸, 피리딘, 피페리딘, 피페라진 및 피라진으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

- [19] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 산 0.01~0.90당량이 사용될 수 있다.
- [20] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 산은 아염소산, 인산, 비산, 클로로아세트산, 불산, 아질산, 포름산, 벤조산, 히드라조산, 아세트산, 프로피온산 및 탄산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [21] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 메르캅탄 유도체 2.0~6.0당량이 사용될 수 있다.
- [22] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 과라포름알데히드 2.0~6.0당량이 사용될 수 있다.
- [23] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계 이후, (c) 상기 (b) 단계의 생성물 중 유기층을 산으로 세척하는 정제 단계를 더 포함할 수 있다.
- [24] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 산은 pKa 2.0 이상일 수 있다.
- [25] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 산은 아염소산, 인산, 비산, 클로로아세트산, 불산, 아질산, 포름산, 벤조산, 히드라조산, 아세트산, 프로피온산 및 탄산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [26] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 이후, (d) 염기 또는 물로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [27] 일 실시예에 있어서, 상기 염기는 무수탄산나트륨, 과탄산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [28] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계 이후, (e) 90~120°C에서 1~5시간 동안 감압농축하여 화학식 1로 표시되는 티오메틸페놀 유도체를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [29] 일 실시예에 있어서, 분리된 상기 티오메틸페놀 유도체는 120°C의 조건에서 72시간 방치한 후의 APHA 값이 75 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [30] 일 측면에 따르면, 최종 제품의 안정성이 개선되고, 공정 상의 변색을 최소화하며, 제조공정의 에너지효율 및 정제공정의 경제성이 개선된 티오메틸페놀 유도체의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [31] 본 명세서의 일 측면의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 티오메틸페놀 유도체의 제조방법에 대한 개략도를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

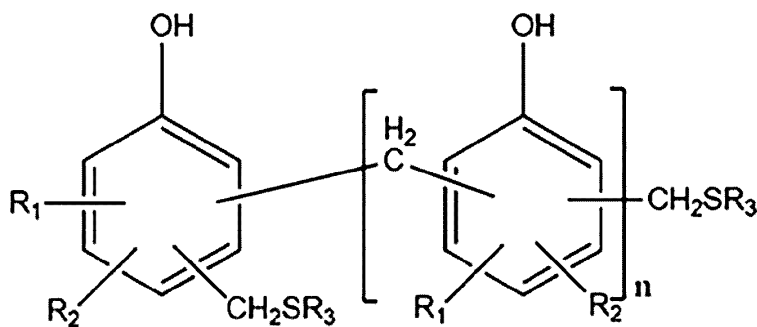
- [33] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 명세서의 일 측면을 설명하기로 한다. 그러나 본 명세서의 기재사항은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며,

따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 명세서의 일 측면을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [34] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [35] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [36] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 명세서의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [37] 티오메틸페놀 유도체의 제조방법
- [38] 일 측면에 따른 티오메틸페놀 유도체의 제조방법은, (a) 탄소 수 3~10의 헤테로고리형 염기(base)와 산(acid)이 동시에 존재하는 조건 하에서 하기 화학식 2로 표시되는 페놀 유도체, R_4SH 로 표시되는 메르캅탄 유도체 및 파라포름알데히드를 반응온도 T_1 에서 1차 반응시키는 단계; 및 (b) 반응온도 T_2 에서 2차 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 티오메틸페놀 유도체를 제조하는 단계;를 포함하고, $T_1 < T_2$ 를 만족할 수 있다:

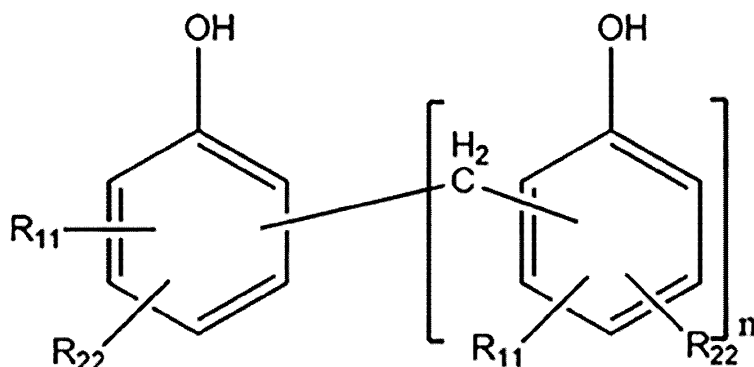
[39] [화학식 1]

[40]



[41] [화학식 2]

[42]



[43] 상기에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기, $-CH_2SR_3$ 중에서 선택되고, R_3 및 R_4 는 각각 $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기 중에서 선택되고, R_{11} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, $C_1 \sim C_{16}$ 의 직쇄 또는 분쇄 알킬기, $C_5 \sim C_{16}$ 의 시클로알킬기 또는 방향족을 포함하는 알킬기 중에서 선택되고, n 은 0 또는 1이다.

[44] 도 1을 참고하면, 상기 티오메틸페놀 유도체의 제조방법은 반응온도 T_1 에서 수행되는 1차 반응과, 상기 1차반응보다 반응온도가 높은 T_2 에서 수행되는 2차 반응을 포함하여 최종 제품의 순도를 향상시킬 수 있고, 일부 포함될 수 있는 부산물의 조성이 변화하여 열안정성이 현저히 개선될 수 있다.

[45] 상기 티오메틸페놀 유도체의 제조방법은 $95^\circ\text{C} < T_1 + 5^\circ\text{C} \leq T_2 < 120^\circ\text{C}$ 를 만족할 수 있다. 상기 T_1 의 온도가 90°C 이하이면 반응이 불충분하게 진행될 수 있고, 상기 T_2 의 온도가 120°C 이상이면 사용된 에너지 대비 효율이 불충분할 수 있다. 상기 T_1 및 T_2 의 온도 차이가 5°C 이상이면 전술한 순도 향상 및 열안정성 개선이 효과적으로 구현될 수 있다.

[46] 상기 (a) 단계 및 (b) 단계는 각각 1~5시간 동안, 예를 들어, 1시간, 1.5시간, 2시간, 2.5시간, 3시간, 3.5시간, 4시간, 4.5시간, 5시간 또는 이들 중 두 값의 사이 범위의 시간 동안 수행될 수 있다.

[47] 상기 페놀 유도체는 *o*-크레졸, *p*-크레졸, 4-부틸페놀 및 비스페놀로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[48] 상기 (a) 단계는 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 용매 0.5~50.0당량, 예를 들어, 0.5당량, 1.0당량, 1.5당량, 2.0당량, 2.5당량, 3.0당량, 3.5당량, 4.0당량, 4.5당량, 5.0당량, 5.5당량, 6.0당량, 6.5당량, 7.0당량, 7.5당량, 8.0당량, 8.5당량, 9.0당량, 9.5당량, 10.0당량, 10.5당량, 11.0당량, 11.5당량, 12.0당량, 12.5당량, 13.0당량, 13.5당량, 14.0당량, 14.5당량, 15.0당량, 15.5당량, 16.0당량, 16.5당량, 17.0당량, 17.5당량, 18.0당량, 18.5당량, 19.0당량, 19.5당량, 20.0당량, 20.5당량, 21.0당량, 21.5당량, 22.0당량, 22.5당량, 23.0당량, 23.5당량, 24.0당량, 24.5당량,

- 25.0당량, 25.5당량, 26.0당량, 26.5당량, 27.0당량, 27.5당량, 28.0당량, 28.5당량, 29.0당량, 29.5당량, 30.0당량, 30.5당량, 31.0당량, 31.5당량, 32.0당량, 32.5당량, 33.0당량, 33.5당량, 34.0당량, 34.5당량, 35.0당량, 35.5당량, 36.0당량, 36.5당량, 37.0당량, 37.5당량, 38.0당량, 38.5당량, 39.0당량, 39.5당량, 40.0당량, 40.5당량, 41.0당량, 41.5당량, 42.0당량, 42.5당량, 43.0당량, 43.5당량, 44.0당량, 44.5당량, 45.0당량, 45.5당량, 46.0당량, 46.5당량, 47.0당량, 47.5당량, 48.0당량, 48.5당량, 49.0당량, 49.5당량, 50.0당량 또는 이들 중 두 값의 사이 범위의 용매 존재 하에서 수행될 수 있다. 용매의 함량이 상기 범위를 벗어나면 반응성이 저하될 수 있다.
- [49] 상기 용매는 물 또는 알코올일 수 있다. 상기 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [50] 상기 (a) 단계는 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 염기 0.01~0.50당량, 예를 들어, 0.01당량, 0.05당량, 0.10당량, 0.15당량, 0.20당량, 0.25당량, 0.30당량, 0.35당량, 0.40당량, 0.45당량, 0.50당량 또는 이들 중 두 값의 사이 범위가 사용될 수 있다. 상기 염기의 사용량이 과도하게 적으면 반응시간이 불필요하게 길어지고, 과도하게 많으면 부산물로 인하여 제품 특성이 변질될 수 있다.
- [51] 상기 헤테로고리형 염기는 사이클릭알칸(cyclic alkane), 사이클릭알켄(cyclic alkene), 사이클릭알킨(cyclic alkyne) 또는 방향족탄화수소(aromatic hydrocarbon)의 구성 탄소 중 적어도 하나가 헤테로 원자로 변경된 것으로, 일 예에서 상기 (a) 단계의 헤테로고리형 염기는 피롤, 피롤리딘, 이미다졸, 피리딘, 피페리딘, 피페라진 및 피라진으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [52] 상기 (a) 단계는 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 산 0.01~0.90당량, 예를 들어, 0.01당량, 0.05당량, 0.10당량, 0.15당량, 0.20당량, 0.25당량, 0.30당량, 0.35당량, 0.40당량, 0.45당량, 0.50당량, 0.55당량, 0.60당량, 0.65당량, 0.70당량, 0.75당량, 0.80당량, 0.85당량, 0.90당량 또는 이들 중 두 값의 사이 범위가 사용될 수 있다. 상기 (a) 단계에서 산의 사용량이 상기 범위를 만족하면 반응온도 및 시간 조건이 보다 유리할 수 있다.
- [53] 상기 (a) 단계의 산은 아염소산, 인산, 비산, 클로로아세트산, 불산, 아질산, 포름산, 벤조산, 히드라조산, 아세트산, 프로피온산 및 탄산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [54] 일 예시에서, 상기 (a) 단계가 헤테로고리형 염기와 산이 동시에 존재하는 조건 하에서 수행되면 반응물인 염기와 파라포름알데히드가 아미노메탄올 중간체를 형성하고, 산에 의해 반응성이 큰 이민으로 전환되어 페놀과의 반응성이 극대화되며, 염기의 산화가 방지될 수 있다. 또한, 헤테로고리형 염기는 직쇄형 염기 대비 분자간 반응을 위한 공간 방해가 최소화되어 반응속도가 향상될 수 있다.
- [55] 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 메르캅탄 유도체

- 2.0~6.0당량, 예를 들어, 2.0당량, 2.5당량, 3.0당량, 3.5당량, 4.0당량, 4.5당량, 5.0당량, 5.5당량, 6.0당량 또는 이들 중 두 값의 사이 범위가 사용될 수 있다. 상기 메르캅탄 유도체의 사용량이 과도하게 적으면 미반응으로 인한, 예를 들어, 모노티오메틸페놀과 디티오메틸페놀의 혼합물이 생성될 수 있고, 과도하게 많으면 부산물이 증가하고 정제시간이 불필요하게 길어질 수 있다.
- [56] 상기 메르캅탄 유도체는 옥탄메르캅탄, 데칸메르캅탄, 도데칸메르캅탄, 벤질메르캅탄 및 티오페놀로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [57] 상기 (a) 단계에서 상기 페놀 유도체 1당량에 대하여 파라포름알데히드 2.0~6.0당량, 예를 들어, 2.0당량, 2.5당량, 3.0당량, 3.5당량, 4.0당량, 4.5당량, 5.0당량, 5.5당량, 6.0당량 또는 이들 중 두 값의 사이 범위가 사용될 수 있다. 상기 파라포름알데히드의 사용량이 과도하게 적으면 미반응으로 인한, 예를 들어, 모노티오메틸페놀과 디티오메틸페놀의 혼합물이 생성될 수 있고, 과도하게 많으면 정제시간이 불필요하게 길어질 수 있다.
- [58] 상기 (b) 단계 이후, (c) 상기 (b) 단계의 생성물 중 유기층을 산으로 세척하는 정제 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 유기층에는 티오메틸페놀 유도체 외에도 반응 중간체인 아미노메탄올 등이 잔류하여 최종제품의 변색이 발생할 수 있다. 이에 따라, 전술한 2단계 반응 외에도 일정량의 산으로 아미노메탄올을 분해하거나 제거하여 정제함으로써 변색을 최소화할 수 있다.
- [59] 상기 (c) 단계의 산은 pKa 2.0 이상일 수 있고, 예를 들어, 아염소산, 인산, 비산, 클로로아세트산, 불산, 아질산, 포름산, 벤조산, 히드라조산, 아세트산, 프로피온산 및 탄산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [60] 상기 산이 인산이면 농도가 15% 이상인 것일 수 있고, 상기 산이 아세트산이면 농도 5% 초과인 것일 수 있다.
- [61] 상기 (c) 단계 이후, (d) 염기 또는 물로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [62] 상기 염기는 무수탄산나트륨, 과탄산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [63] 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 사용된 산을 중화 및 제거하는 것일 수 있으나, 상기 (c) 단계의 산이 농도 5% 초과인 아세트산이면 중화 공정을 생략하고 물로 세척하는 것만으로 충분히 부산물을 제거할 수 있어 경제적으로 유리할 수 있다.
- [64] 상기 (d) 단계 이후, (e) 90~120°C에서 1~5시간 동안 감압농축하여 화학식 1로 표시되는 티오메틸페놀 유도체를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 감압농축은 90°C, 95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C, 120°C 또는 이들 중 두 값의 사이 범위의 온도에서, 1시간, 1.5시간, 2시간, 2.5시간, 3시간, 3.5시간, 4시간, 4.5시간, 5시간 또는 이들 중 두 값의 사이 범위의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [65] 감압농축 시의 온도가 상기 범위를 만족하면 최종 제품내의 메르캅탄 유도체 잔류량이 0.1중량% 미만일 수 있고, 특히, 온도가 110°C 이상이면 0.01중량% 미만으로 더욱 감소시킬 수 있다.

- [66] 분리된 상기 티오메틸페놀 유도체는 120°C의 조건에서 72시간 방치한 후의 APHA 값이 75 미만, 70 미만, 65 미만, 60 미만, 55 미만 또는 50 미만일 수 있다.
- [67] 이하, 본 명세서의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 명세서의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 명세서의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [68] 실시예 1
- [69] α -크레졸 100중량부, 파라포름알데히드 3당량, n-옥탄티올 2당량, 피페리딘 0.3당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 인산 0.01당량과 아세트산 0.1당량을 첨가한 후, 100°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 115°C로 승온시킨 후 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 8.5% 아세트산으로 세척하고, 물로 세척한 후 115°C에서 3시간 동안 감압농축하여 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 98.0%이었다. 잔여 n-옥탄티올 함량은 0.005%로 확인되었다.
- [70] 실시예 2
- [71] α -크레졸 100중량부, n-옥탄티올 2당량, 파라포름알데히드 3당량, 피페리딘 0.3당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 인산 0.01당량과 아세트산 0.1당량을 첨가한 후, 100°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 115°C로 승온시킨 후 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 8.5% 아세트산으로 세척하고, 물로 세척한 후 100°C에서 3시간 동안 감압농축하여 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 98.1%이었다. 잔여 N-옥탄티올 함량은 0.02%로 확인되었다.
- [72] 실시예 3
- [73] α -크레졸 100중량부, 파라포름알데히드 3당량, n-옥탄티올 2당량, 피페리딘 0.3당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 인산 0.01당량과 아세트산 0.1당량을 첨가한 후, 100°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 115°C로 승온시킨 후 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 17% 인산으로 세척하고, 10% 탄산나트륨 수용액으로 세척한 후 100°C에서 3시간 동안 감압하여 농축된 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.8%이었다. 잔여 N-옥탄티올 함량은 0.03%로 확인되었다.
- [74] 실시예 4
- [75] α -크레졸 100중량부, n-옥탄티올 2당량, 파라포름알데히드 3당량, 피페리딘 0.3당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 인산 0.01당량과 아세트산 0.1당량을

첨가한 후, 105°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 110°C로 승온시킨 후 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 17% 인산으로 세척하고, 10% 탄산나트륨 수용액으로 세척한 후 115°C에서 3시간 동안 감압하여 농축된 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.9%이었다. 잔여 N-옥탄티올 함량은 0.006%로 확인되었다.

[76] 실시예 5

[77] n-옥탄티올 2당량, 파라포름알데히드 3당량, 물 1.0당량, 인산 0.01당량, 아세트산 0.1당량, 피페리딘 0.3당량, o-크레졸 100중량부를 95°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 105°C에서 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 8.5% 아세트산으로 세척하고, 물로 세척한 후 115°C에서 3시간 동안 감압농축하여 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.1%이었다. 잔여 N-옥탄티올 함량은 0.005%로 확인되었다.

[78] 비교예 1

[79] o-크레졸 100중량부, 파라포름알데히드 3당량, n-옥탄티올 2당량, 디메틸아민 0.2당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 아세트산 0.15당량을 첨가한 후, 120°C에서 5시간 동안 반응시켜 반응생성물을 수득하였다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고 유기층을 8.5% 아세트산으로 세척하고, 물로 세척한 후 3시간 동안 감압농축하여 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.0%이었다.

[80] 비교예 2

[81] o-크레졸 100중량부, 파라포름알데히드 3당량, n-옥탄티올 2당량, 피페리딘 0.3당량 혼합액에 용매로 물 1.0당량에 인산 0.01당량과 아세트산 0.1당량을 첨가한 후, 100°C에서 5시간 동안 반응시켜 반응생성물을 수득하였다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고 유기층을 17% 인산으로 세척하고, 10% 탄산나트륨 수용액으로 세척한 후 3시간 동안 감압하여 농축된 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 96.3%이었다.

[82] 비교예 3

[83] 유기층의 세척 시 7% 황산 처리 후 10%의 탄산나트륨 수용액으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는

97.5%이었다.

[84] 비교예 4

[85] 유기층의 세척 시 5% 황산 처리 후 10%의 탄산나트륨 수용액으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.4%이었다.

[86] 비교예 5

[87] 유기층의 세척 시 3% 황산 처리 후 10%의 탄산나트륨 수용액으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.9%이었다.

[88] 비교예 6

[89] 유기층의 세척 시 1% 황산 처리 후 10%의 탄산나트륨 수용액으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.5%이었으며, 부산물이 존재하였다.

[90] 비교예 7

[91] 유기층의 세척 시 10% 아세트산 처리 후 물로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.7%이었다.

[92] 비교예 8

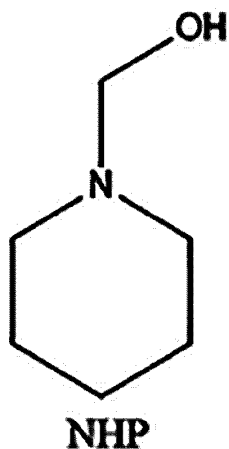
[93] 유기층의 세척 시 8.5% 아세트산 처리 후 10% 탄산나트륨으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.7%이었다.

[94] 비교예 9

[95] 유기층의 세척 시 8.5% 아세트산 처리 후 물로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.5%이었다.

[96] 비교예 10

- [97] 유기층의 세척 시 5% 아세트산 처리 후 10% 탄산나트륨으로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.5%이었으며, 부산물이 존재하였다.
- [98] 비교예 11
- [99] 유기층의 세척 시 5% 아세트산 처리 후 물로 후처리한 것을 제외하면, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였다. 상기에서 얻어진 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀의 전환율은 100%이고, 순도는 97.6%이었으며, 부산물이 존재하였다.
- [100] 비교예 12
- [101] o-크레졸 100중량부, 파라포름알데히드 3당량, 물 1.0당량, 인산 0.01당량, 아세트산 0.1당량, 피페리딘 0.3당량, n-옥탄티올 2당량을 105°C에서 2 시간 동안 반응시키고, 95°C에서 3시간 동안 반응시켜 반응생성물을 얻었다. 반응생성물로부터 수층을 제거하고, 유기층을 아세트산과 물로 세척한 후 115°C에서 3시간 동안 감압농축하여 무색의 액체인 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀을 수득하였으나, 순도가 70.6%이고 부산물이 존재하며 미반응 n-옥탄티올의 함량이 7.16%이었다.
- [102] 비교예 13
- [103] 80°C에서 1차 반응을 수행하고, 90°C에서 2차 반응을 수행하는 것을 제외하면 실시예 5와 동일한 방법으로 공정을 수행하였으나, 반응이 충분히 진행되지 않았다.
- [104] 상기 비교예 6, 10, 11, 12의 부산물은 하기 화학식 3으로 표시되는 N-하이드록시메틸피페리딘(NHP)으로, 기체크로마토그래피 분석하여 존재여부를 확인하였다.
- [105] [화학식 3]
- [106]



- [107] 상기 실시예 내지 비교예를 참고하면, 1차 반응 후 온도를 승온하여 2차 반응을 수행한 실시예 1 내지 실시예 5는 높은 순도의 티오메틸페놀 유도체의 제조가 가능하였다. 특히, 상기 실시예 1 내지 5는 상대적으로 높은 120°C에서 반응을 수행한 비교예 1과 유사하거나, 보다 우수한 순도를 구현할 수 있었다.
- [108] 또한, 유기층을 pKa가 -2인 황산으로 세척한 후 탄산나트륨으로 후처리 시 황산농도가 3% 이상이면 부산물을 제거할 수 있었으나, 반응기의 부식이 발생할 수 있는 문제점이 있다(비교예 3 내지 비교예 6). 기체크로마토그래피 분석 결과, pKa가 2.0 초과인 17% 인산 수용액을 사용하면 반응기 부식의 문제점 없이 부산물을 제거할 수 있었다(비교예 2). 또한, 유기층을 농도 5% 초과인 아세트산으로 세척하면 탄산나트륨의 중화 없이 물 후처리만으로도 동일한 순도의 제품을 부산물 없이 얻을 수 있었다(비교예 7 내지 비교예 11).
- [109] 또한, 산처리 및 후처리 후 수행되는 감압농축의 온도가 높을수록 잔여 N-옥탄티올 함량의 함량이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다(실시예 1 내지 실시예 5).
- [110] 실험예
- [111] 상기 실시예 내지 비교예에서 제조된 2,4-비스(n-옥틸티오메틸)-6-메틸페놀 20 g을 바이알에 담아 오븐에 넣은 후, 120°C의 조건에서 3일간 색상 변화를 측정하였다. 변색 여부는 색상(APHA)를 측정하여 확인하였다. 시료의 APHA 값이 낮으면 변색이 적은 것이고, APHA 값이 높으면 변색이 심한 것을 의미한다. 열안정성이 낮을수록 변색이 심하게 발생하였다.

- [112] [표1]

구분	세척공정	초기	1일	2일	3일
실시예 1	8.5%아세트산/물	19	26	31	37
실시예 3	17%인산/10%탄산 나트륨	37	46	60	61
비교예 1	8.5%아세트산/물	50	80	103	108
비교예 2	17%인산/10%탄산 나트륨	43	60	71	78

- [113] 표 1을 참고하면, 실시예 1과 비교예 1, 실시예 3과 비교예 2는 동일한 세척 공정을 수행하였음에도 변색 정도에 차이가 발생하여 상대적으로 열안정성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [114] 이러한 차이점의 원인이 명확히 밝혀진 것은 아니나, 이는 반응온도를 달리하는 2단 반응에 의해 생성물의 순도가 상승하고, 불순물의 조성의 차이가 발생해서일 수 있다.
- [115] 상기의 예시들을 참고하면, T₂의 온도에서 5시간 동안 반응시켜 제조한 제품 대비 T₁의 온도에서 2시간 반응시키고, T₂의 온도에서 3시간 반응시켜 제조한

제품이 순도 및 열안정성의 측면에서 보다 우수할 수 있고, 에너지 사용량 또한 최소화시킬 수 있다.

- [116] 전술한 본 명세서의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 일 측면이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서에 기재된 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [117] 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.