

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-264754

⑭ Int. Cl.⁵
C 07 C 317/14
315/04

識別記号 庁内整理番号
8217-4H

⑮ 公開 平成2年(1990)10月29日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑯ 発明の名称 (トリプロモメチル) フェニルスルホンの製造法

⑰ 特 願 平1-88359

⑱ 出 願 平1(1989)4月6日

⑲ 発 明 者 飯 田 幸 生 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内
⑲ 発 明 者 畑 啓 之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内
⑲ 発 明 者 金 沢 正 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内
⑳ 出 願 人 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

(トリプロモメチル) フェニルスルホンの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) メチルフェニルスルホンを臭素化して (トリプロモメチル) フェニルスルホンを得るに際し、アルカリの存在下、水を溶媒として用いることを特徴とする (トリプロモメチル) フェニルスルホンの製造法。

(2) 臭素化を次亜臭素酸塩を用いて行なうことを特徴とする請求項 (1) 記載の方法。

(3) 次亜臭素酸塩が、次亜臭素酸ナトリウムである請求項 (2) 記載の方法。

(4) 臭素化を30~100℃の温度範囲で行なう請求項 (1) 記載の方法。

(5) アルカリがアルカリ金属の水酸化物である請求項 (1) 記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感光性樹脂組成物の一構成成分である (トリプロモメチル) フェニルスルホンの製造法に関する。

感光性樹脂組成物中における (トリプロモメチル) フェニルスルホンは、ロイコ染料等との組合せにおいて光発色し、感光性樹脂の露光部、未露光部のコントラストを良好にしたり、活性線照射によりハロゲンラジカルを発生させ、ハロゲン化水素を生成し、感光性樹脂と基材との密着性を向上せしめ、耐めっき性を高める等の重要な作用があるといわれており、産業上の利用価値はきわめて大きい。

(従来技術)

(発明が解決しようとする問題点)

メチルフェニルスルホンを原料とし、(トリプロモメチル) フェニルスルホンを得る方法として J. Org. Chem., 51巻, 3369頁、1986年記載の方法が知られている。

この方法においては、臭素化剤として次亜臭素酸ナトリウムを用い、ジオキサン-水の混合溶媒

中、メチルフェニルスルホンを均一に溶解し、強アルカリ性の下、室温にて24時間を要して反応を行ない、(トリプロモメチル)フェニルスルホンを得ている。

しかしながら、この方法はアルカリおよび次亜臭素酸ナトリウムの使用量が、原料のメチルフェニルスルホンに対し、各々21.5倍モルおよび6倍モルと非常に多く、特に次亜臭素酸ナトリウムは理論量(3倍モル)の2倍量使用しなければならない。

さらに反応時間も24時間という長時間を要し、しかも、得られた(トリプロモメチル)フェニルスルホンは純度が悪く、使用については再結晶を要する等工業的実施に際しては、決して優れた方法とはいえない。我々のトレース実験では、反応温度を高くすると、次亜臭素酸ナトリウムの添加途中で反応が進行しなくなり、目的物を低収率でしか得られなかった。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明者等は、反応が途中で進行しなく

なる原因を追求し、次のような知見を得た。

(1) 次亜臭素酸ナトリウムがジオキササン-水混合溶媒中のジオキササンと反応して、目的とする臭素化反応に与らないで消費される。

(2) 次亜臭素酸ナトリウムとジオキササンとの反応は、文献記載の室温にても十分進行するが、高温ではさらに促進される。

(3) 得られた(トリプロモメチル)フェニルスルホン中に、副生した(ジプロモメチル)フェニルスルホンが含まれる。

これらの問題を解決するため、水-ジオキササン系のジオキササンに代えて、次亜臭素酸ナトリウムにより酸化され難く、また、メチルフェニルスルホンを溶解する有機溶媒を種々検討したが、結局は、ジオキササン同様、次亜臭素酸ナトリウムにより酸化され、適当な溶媒を見出すことはできなかった。

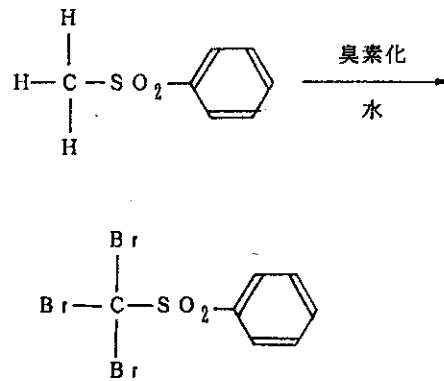
そこで本発明者等は水-有機溶媒混合系に代えて、水単独を反応溶媒として用いることに想到し、鋭意検討の結果、アルカリの存在下に前記反応を

行なうと意外にもメチルフェニルスルホンの臭素化が短時間で効率よく行なわれることを見出し、本発明を完成するに至った。この場合、アルカリは本来水不溶性の結晶であるメチルフェニルスルホンを液状とする作用があるが、反応系は均一とはならず、液-液の不均一二相系となる。しかし反応が進行するに従って、生成した(トリプロモメチル)フェニルスルホンは固体として析出するため、最終的には固-液系で反応は終了する。

この時、(トリプロモメチル)フェニルスルホンは全量が固体として反応系に安定して存在するため、ジオキササンを用いた場合に、それに溶解した(トリプロモメチル)フェニルスルホンからの副反応による純度低下といった問題がなく、高純度の(トリプロモメチル)フェニルスルホンを簡単な工程で収率よく得ることができる。

以上述べた如く、本発明の要旨は、メチルフェニルスルホンを臭素化して(トリプロモメチル)フェニルスルホンを得るに際し、アルカリの存在下、水を溶媒として用いることを特徴とする(ト

リプロモメチル)フェニルスルホンの製造法である。



本発明の方法によると、次亜臭素酸塩は全てメチルフェニルスルホンとの反応に用いられるため、その使用量は、メチルフェニルスルホンに対して3.1~3.5倍モルで十分である。

次亜臭素酸塩としては、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウムなどが挙げられるが、なかで

も次亜臭素酸ナトリウムが好適に用いられる。その濃度は、10～30%の任意の濃度のものが使用可能である。

反応に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が挙げられ、その量は、メチルフェニルスルホンに対し、0.5～2倍モルで十分であり、これにより本来水不溶性の結晶であるメチルフェニルスルホンは液状となる。

反応は通常メチルフェニルスルホンの水懸濁液に前記濃度の次亜臭素酸ナトリウム水溶液を滴下して行なう。

一方臭素化反応生成物である(トリプロモメチル)フェニルスルホンは、水に難溶性であるため、反応後に析出する結晶を濾過するだけで高純度の製品を得ることができる。

本発明の方法によれば、反応溶媒として有機溶剤を使用しないため、溶剤回収操作を必要とせず工業的実施にあたっては特に有利である。

溶媒として用いる水の量は特に限定されるもの

などがある。

臭素化は、前述のごとく次亜臭素酸ナトリウム水溶液をメチルフェニルスルホンの水懸濁液に滴下する方法のほかに、メチルフェニルスルホンとアルカリよりなる水懸濁液中に、臭素を滴下して反応を行なわせることも可能である。臭素を滴下する場合は、次亜臭素酸塩の生成のために必要なアルカリ量を過剰に用いることはいうまでもない。いずれの場合にても得られる(トリプロモメチル)フェニルスルホンは高純度であり、特に再結晶などの操作を必要とはしない。

(実施例)

以下に本発明の方法を実施例をもって詳細に説明するが、本発明は本実施例により何ら制約を受けるものではない。

実施例1

メチルフェニルスルホン46.8g (0.30モル)、9.5%水酸化ナトリウム12.6g (0.30モル) および水370gよりなる混合液を60℃とした後、2.4wt%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液

ではないが、前述のごとく臭素化反応生成物である(トリプロモメチル)フェニルスルホンが、水に難溶性であり、反応の途中から析出してくるためスラリー濃度および容積効率を考慮して決定する必要がある。その量は原料メチルフェニルスルホン1モルに対し800～2000gが適量である。

反応温度は30～100℃が好ましい。この温度範囲では(トリプロモメチル)フェニルスルホンの結晶状態も良好で、好結果が得られる。30℃未満では反応速度が遅く、反応に長時間を要し、100℃を超えると分解生成物を生ずるおそれがあり、いずれも得策でない。

本発明において原料として用いるメチルフェニルスルホンは、公知の物質であり、種々の方法により容易に得ることができる。

その1例を挙げると

- 1) チオアニソールの酸化による方法。
- 2) ベンゼンとメタンスルホニルクロリドとのフリーデルクラフト反応による方法。

491g (0.99モル)を同温度で3時間かけて滴下した。さらに同温度で1時間攪拌した後、反応液を40℃に冷却し、結晶として析出している(トリプロモメチル)フェニルスルホンを濾取した。得られた結晶を水洗後乾燥すると113.6g (収率96.4%) mp. 146.3℃であった。

実施例2

メチルフェニルスルホン46.8g (0.30モル) 9.5%水酸化ナトリウム104.2g (2.475モル) および水600gよりなる混合液を10℃とした。この液に臭素158g (0.99モル)を2時間を要して滴下した後、反応液温を60℃とし同温度で3時間攪拌した。実施例1と同様に処理すると112.8g (収率95.7%)の(トリプロモメチル)フェニルスルホンが得られた。mp. 146.6℃。

実施例3～7

反応温度を表-1のごとくかえた以外は、実施例1と同様に反応を行ない(トリプロモメチル)フェニルスルホンを得た。結果を表-1に示す。

表 - 1

| 実施例 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 温度 | 30℃ | 40℃ | 50℃ | 70℃ | 80℃ |
| 収率 | 93.3% | 98.2% | 97.5% | 94.3% | 87.2% |

(発明の効果)

本発明においては、原料であるメチルフェニルスルホンと臭素化し、(トリプロモメチル)フェニルスルホンを得るに際し、メチルフェニルスルホンを溶解させるための有機溶媒を必要としない。そのため臭素化剤として用いられる次亜臭素酸塩または臭素は、有機溶媒との反応に消費されることなく全てメチルフェニルスルホンとの反応に用いられる。

このことにより本発明には、

- 1) 使用する臭素化剤は、原料のメチルフェニルスルホンに対しほぼ理論量でよい。
- 2) 使用するアルカリ量は従来法に比べて1/10以下でよい。

3) 副生物の生成がなく、再結晶などの煩雑な操作をすることなく高純度の製品を得ることができる。

4) 有機溶媒の回収操作が不要となる。などの効果がみられ、工業的に実施するにあたり有利となる。

出願人 製鉄化学工業株式会社
代表者 増田裕治