



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0103742
 (43) 공개일자 2013년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 303/44 (2006.01) *C07C 309/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7009013
 (22) 출원일자(국제) 2011년09월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/050629
 (87) 국제공개번호 WO 2012/033798
 국제공개일자 2012년03월15일
 (30) 우선권주장
 12/879,553 2010년09월10일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시
 마아켓트 스트리트 1007
 (72) 발명자
시버트, 앨런, 씨.
 미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 레트 라인 215
스프라그, 리, 지.
 미국 30909 조지아주 오거스타 부에나 비스타 로
 드 1316
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **플루오로알칸설포네이트 염의 정제**

(57) 요약

플루오로알칸설포네이트 염의 정제 방법으로서, (a) 상기 염 및 무기 염 오염물의 혼합물을 용매와 접촉시켜, 용액 상태로 상기 플루오로알칸설포네이트 염을 선택적으로 용해시키는 단계와, (b) 용액을 단리하여, 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 500 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물을 함유하거나, 또는 최대 0.3 중량% 미만의 개별 용매를 함유하는 플루오로알칸설포네이트 염을 생성하는 단계를 포함하는 방법.

(72) 발명자

솔츠, 제임스, 아놀드

미국 08085 뉴저지주 스웨데스보로 올드만즈 크릭
로드 1358

왈크, 케이틀린 래

미국 19382 펜실베이니아주 웨스트 체스터 스킨레스
블러바드 1908

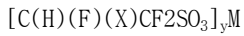
특허청구의 범위

청구항 1

플루오로알칸설포네이트 염의 정제 방법으로서,

(a) 1) 화학식 I의 적어도 하나의 플루오로알칸설포네이트 염:

[화학식 I]



(여기서,

X는 H, Cl, F, CF₃, 또는 OR이고;

R은 C₁-C₆ 알킬, 플루오로알킬, 또는 퍼플루오로알킬이고;

M은 Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, 또는 Ba이고;

y는 M의 원자가와 동일한 양의 정수임); 및

2) 적어도 하나의 무기 염 오염물

을 포함하는 혼합물을 하나 이상의 용매와 접촉시켜, 용액 상태로 상기 염의 적어도 일부를 선택적으로 용해시키는 단계와;

(b) 혼합물로부터 용액을 단리하여, 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 500 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물을 함유하거나, 또는 최대 0.3 중량% 미만의 개별 용매를 함유하는 플루오로알칸설포네이트 염을 생성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 플루오로알칸설포네이트 염의 용액을 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매는 메틸 에틸 케톤, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 1,2-다이메톡시에탄, 및 다이메틸 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물이며, 오염물은 염화물, 불화물, 수산화물, 탄산염, 탄산수소염, 황산염, 아황산염, 아황산수소염, 붕산염, 인산염, 인산일수소염, 및 인산이수소염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 M-염 오염물 - 여기서, M은 Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, 또는 Ba임 - 인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (a)의 접촉 후에 그리고 단계 (b)의 단리 전에, 상기 플루오로알칸설포네이트 염의 용액을 희석제와 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 플루오로알칸설포네이트 염은 희석제 중에 불용성이고, 희석제는 비등점이 용매보다 높은 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 희석제는 알칸, 아렌, 할로겐화 탄화수소, 할로겐-치환된 아렌, 지방족 에테르, 지방족 에스테르, 지방족 카르보네이트 에스테르, 지방족 케톤, 및 물 - 각각은 비등점이 약 90°C 초과 및 약 150°C 미만임 - 중 적어도 하나, 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 용매 제거 후에, 플루오로알칸설포네이트 염을 여과, 증발, 또는 원심분리에 의해 단리하는 단

계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 오염물은 아황산염 및 황산염을 함유하며, 단계 (a)에서 혼합물을 용매와 접촉시키기 전에, 상기 혼합물은 공기, 산소, 과산화수소, 과황산염, 차아염소산나트륨, 염소, 또는 이산화염소로부터 선택되는 산화제 및 물과 접촉되어 아황산염 및 중아황산염을 황산염으로 변환시키고, 이어서 물을 제거하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (b) 후에, 사용된 용매를 회수하고 상기 용매를 상기 방법의 단계 (a)로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 단계 (b) 후에, 사용된 회석제를 회수하고 상기 회석제를 상기 방법으로 다시 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 건조시킨 후에, 염은 최대 직경이 약 1 mm인 입자 크기로 그라인딩(grinding)되고, 최소 150°C의 온도로 가열되어 용매의 수준을 추가로 감소시키는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염의 정제 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염으로부터 용매 및 무기 염 오염물을 제거하는 방법을 제공한다.

배경기술

[0002] 플루오로알칸설포네이트 염은 광산 발생제, 배터리 전해질, 정전기 방지제, 난연제와 같은 분야에서, 그리고 플루오르화 설포산 및 이온성 액체를 위한 전구체로서 다양하게 응용된다. 다수의 이들 응용에 있어서, 플루오로알칸설포네이트 염은 고순도이며, 유기 오염물 및 무기 오염물 둘 모두가 부재해야 하는 것이 필수적이다.

[0003] 미국 특허 출원 제2006/0276671호는 플루오로올레핀을 pH가 4 내지 12인 아황산염 수용액과 반응시키고, 하이드로플루오로알칸설포네이트 염을 증류에 의해 분리하여 하이드로플루오로알칸설포네이트 염을 제조하는 방법을 개시한다. 이 개시문헌에서는, 추출 용매로서 아세톤을 사용하였다. 이들 절차에 의해 제조된 플루오로알칸설포네이트 염은 합성 공정으로부터 넘겨진 상당한 양의 용매 또는 염 오염물을 함유할 수 있다. 고순도의 플루오로알칸설포네이트 염을 제공하는 실용적인 공정에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염의 정제 방법을 포함하며, 상기 방법은

[0005] (a) 1) 화학식 I의 적어도 하나의 플루오로알칸설포네이트 염:

[0006] [화학식 I]

[0007] $[C(H)(F)(X)CF_2SO_3]_yM$

[0008] (여기서,

[0009] X는 H, Cl, F, CF₃, 또는 OR이고;

[0010] R은 C₁-C₆ 알킬, 플루오로알킬, 또는 퍼플루오로알킬이고;

[0011] M은 Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, 또는 Ba이고;

[0012] y는 M의 원자가와 동일한 양의 정수임); 및

- [0013] 2) 적어도 하나의 무기 염 오염물
- [0014] 을 포함하는 혼합물을 하나 이상의 용매와 접촉시켜, 용액 상태로 상기 염의 적어도 일부를 선택적으로 용해시키는 단계와;
- [0015] (b) 혼합물로부터 용액을 단리하여, 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 500 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물을 함유하거나, 또는 최대 0.3 중량% 미만의 개별 용매를 함유하는 플루오로알칸설포네이트 염을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 발명은 (c) 상기 플루오로알칸설포네이트 염 용액을 희석제와 혼합하고, 이어서 상기 용매를 제거하고, 플루오로알칸설포네이트 염을 단리하는 단계인 추가 단계를 갖는 상기 방법을 추가로 포함한다. 희석제는 상기 방법으로 다시 재순환될 수 있다.
- [0017] 본 발명은 단계 (a) 전에, 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 플루오로알칸설포네이트 염 및 적어도 하나의 오염물을 포함하는 혼합물이 산화제 및 물과 접촉되어, 존재하는 임의의 아황산염 및 중아황산염을 황산염으로 변환시키고, 이어서 물을 제거하는 상기 방법을 추가로 포함한다. 이어서, 생성된 혼합물은 단계 (a)에서 전술된 바와 같은 용매와 접촉된다.
- [0018] 본 발명은 용매가 사용 후에 회수되고 상기 방법에서 재순환되는, 전술된 방법들 중 임의의 것을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염으로부터 무기 염 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 게다가, 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염으로부터 용매 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 본 발명에 의해 정제되는 플루오로알칸설포네이트 염에는 화학식 I의 것들이 포함된다:
- [0020] [화학식 I]
- [0021] $[C(H)(F)(X)CF_2SO_3]_yM$
- [0022] 여기서, M은 Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, 또는 Ba이고; X는 H, Cl, F, CF₃, 또는 OR이고; R은 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 플루오로알킬, 또는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬이고; y는 M의 원자가와 동일한 양의 정수이다. 본 발명의 방법에 사용되는 플루오로알칸설포네이트 염의 예에는 CHClFCF₂SO₃Li, CHClFCF₂SO₃Na, CHClFCF₂SO₃K, CHF₂CF₂SO₃Li, CHF₂CF₂SO₃Na, CHF₂CF₂SO₃K, (CHF₂CF₂SO₃)₂Ca, (CHF₂CF₂SO₃)₂Ba, CF₃CHFCF₂SO₃Li, CF₃CHFCF₂SO₃Na, CF₃CHFCF₂SO₃K, (CF₃CHFCF₂SO₃)₂Ba, CF₃OCHFCF₂SO₃Li, CF₃OCHFCF₂SO₃Na, CF₃OCHFCF₂SO₃K, C₂F₅OCHFCF₂SO₃Li, C₂F₅OCHFCF₂SO₃Na, C₂F₅OCHFCF₂SO₃K, C₃F₇OCHFCF₂SO₃Li, C₃F₇OCHFCF₂SO₃Na, 및 C₃F₇OCHFCF₂SO₃K가 포함된다.
- [0023] 이들 플루오로알칸설포네이트 염은 배릭(Barrick)에 의해 미국 특허 제2,403,207호에, 그리고 정크(Junk) 등에 의해 미국 특허 출원 제2006/0276671호에 개시된 바와 같이, 화학식 CFX=CF₂ (여기서, X는 상기에 정의된 바와 같음)의 플루오르화 올레핀과 아황산염 및 중아황산염의 수용액의 반응에 의해 제조된다. 예를 들어, 플루오르화 올레핀이 pH가 4 내지 12인 아황산염 수용액과 반응하여 하이드로플루오로알칸 설포네이트 염을 생성하며, 이어서 이 염은 상응하는 설포산으로 변환된다. 이들 개시문헌의 교시내용은 본 명세서에 참고로 포함된다. 플루오르화 올레핀과 아황산염 및 중아황산염의 수용액의 상기 반응은, 임의의 올레핀 가수분해 생성물 및 반응 부산물에 더하여, 미반응 아황산염 및 중아황산염, 및 플루오로알칸설포네이트 염을 포함하는 수성 생성물 혼합물을 제공한다. 반응 부산물에는 화학식 CHF_xCO₂M의 카르복실레이트 염 및 불화물염 및/또는 이불화물염, 즉 MF 및 MHF₂ (여기서, X 및 M은 화학식 I에서 상기에 정의된 바와 같음), 및 황산염을 포함한 아황산염 및 중아황산염 산화 생성물이 포함될 수 있다. 존재할 수 있는 무기 염 오염물 - 본 명세서에서 "M-염 오염물"로 지칭됨 -에는 염화물, 불화물, 수산화물, 탄산염, 탄산수소염, 황산염, 아황산염, 아황산수소염, 붕산염, 인산염, 인산일수소염, 및 인산이수소염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 M-염이 포함되며, 여기서 M은 상기에 정의된 바와 같다. 무기 염 오염물은 불순물로서 존재할 수 있거나, 또는 당업계의 교시내용에 따라 완충제로서 반응 혼합물에 의도적으로 첨가될 수 있다.
- [0024] 미국 특허 출원 제2006/0276671호에 개시된 바와 같이, 플루오로알칸설포네이트 염의 합성을 위한 반응 조건은, 반응 용액이 냉각될 때 이로부터 플루오로알칸설포네이트 염의 침전을 허용하도록 하는 방식으로 선택될 수 있

다. 이 경우에, 침전된 플루오로알칸설포네이트 염은 당업계에 잘 알려진 기술을 사용하여 여과에 의해 단리된다. 이어서, 단리된 염은 건조된다. 그러한 침전된 염은 M-염 오염물을 전형적으로 함유하기 때문에 조 상태(crude)인 것으로 여겨진다. 단리된 조 상태의 플루오로알칸설포네이트 염은 완전히 건조될 필요는 없지만, 바람직하게는 조 생성물은 약 5 중량% 미만의 물, 그리고 바람직하게는 1 중량% 미만의 물을 함유한다.

[0025] 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염으로부터 용매 및/또는 무기 염 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (i) (a) 하기 화학식의 하나 이상의 플루오로알칸설포네이트 염: $[C(H)(F)(X)CF_2SO_3]_yM$ (여기서, M은 Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, 또는 Ba이고; X는 H, Cl, F, CF_3 , 또는 OR이고; R은 C_1-C_6 알킬, 플루오로알킬, 또는 퍼플루오로알킬이고; y는 M의 원자와 동등한 양의 정수임); 및 (b) 염화물, 불화물, 수산화물, 탄산염, 탄산 수소염, 황산염, 아황산염, 아황산수소염, 붕산염, 인산염, 인산일수소염, 및 인산이수소염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 M-염 오염물 - 여기서, M은 상기에 정의된 바와 같음 - 을 포함하는 고체 혼합물을 용매 또는 용매 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 이는 상기 용매 중에 플루오로알칸설포네이트 염의 적어도 일부를 용해시켜 플루오로알칸설포네이트 염의 용액을 제공함으로써 상기 혼합물 내의 성분 (b)로부터 성분 (a)를 선택적으로 분리하고, 비용해된 고체 내에 M-염 오염물을 남기는 결과를 가져온다. 이어서, 이 단계 (a) 후에는 (b) 상기 플루오로알칸설포네이트 염 용액을 M-염 오염물을 함유하는 고체로부터 단리하는 단계가 뒤따른다. 단리 또는 분리 단계는 임의의 종래 수단에 의해 수행될 수 있는데, 예를 들어 물의 존재하에 상기 플루오로알칸설포네이트 염 용액을 여과하고 나서 증발시키고, 이어서 건조시켜 건조된 정제 플루오로알칸설포네이트 염을 제공함으로써 수행될 수 있다. 대안적으로, 단리는 상기 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액을 충분한 물로 처리하여 플루오로알칸설포네이트 염을 용해시키고, 이어서 혼합물로부터 상기 용매를 증류시켜 플루오로알칸설포네이트 염의 수용액을 제공하고 나서, 이 수용액을 증발시키고 건조시켜 건조된 정제 플루오로알칸설포네이트 염을 제공함으로써 수행될 수 있다. 본 발명은 또한 용매 및/또는 무기 염 오염물의 농도가 감소된 플루오로알칸설포네이트 염을 제공한다.

[0026] 본 발명은 플루오로알칸설포네이트 염의 고체 혼합물로부터 M-염 오염물을 제거하는 방법을 제공한다. 상기 방법의 단계 (a)에서, 플루오로알칸설포네이트 염 및 하나 이상의 M-염 오염물을 포함하는 고체 혼합물은 용매 또는 용매 혼합물과 접촉되어 슬러리를 형성한다. 슬러리는 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 플루오로알칸설포네이트 염 및 고체의 하나 이상의 M-염 오염물뿐만 아니라 임의의 비용해된 플루오로알칸설포네이트 염을 포함한다. 본 발명의 방법에 적합한 용매에는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 아세트 니트릴, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 1,2-다이메톡시에탄, 및 다이메틸 카르보네이트, 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 용매에는 아세톤, 메탄올, 및 에탄올이 포함된다. 바람직한 용매 중의 플루오로알칸설포네이트 염의 용해도가 낮다면(예를 들어, 약 20 중량% 미만), 플루오로알칸설포네이트 염의 용해도를 향상시키기 위하여 소량의 물(예를 들어, 약 2 중량% 미만)이 용매 또는 용매 혼합물에 첨가될 수 있다. 물은 용매 또는 용매 혼합물과 완전히 혼화성인 것이 바람직하다.

[0027] 접촉 단계 (a) - 본 명세서에서 추출로도 지정됨 - 는 약 20°C 내지 용매 혼합물의 비등점의 온도에서 수행된다. 흔히 추가 가공 단계에서의 간소성 및 용이성을 위하여, 용매 추출은 주위 온도(예를 들어, 약 20°C 내지 약 30°C)에서 수행된다. 그러나, 플루오로알칸설포네이트 염의 용해도는 온도에 따라서 증가하기 때문에, 승온에서 추출을 수행하는 것이 상기 방법의 이 단계 (a)의 효율을 증가시킬 수 있다.

[0028] 통상 접촉은 용매와 고체 혼합물 사이에 우수한 혼합이 가능하도록 교반기가 제공된 용기 내에서 배치(batch) 방식으로 수행된다. 그러나, 연속 추출 장치, 예를 들어 속슬렛(Soxhlet) 추출이 마찬가지로 사용될 수 있다. 반응기, 그의 공급 라인, 유출 라인, 및 관련 유닛은 이 방법에서 접하게 되는 pH 범위가 (약 pH 4 내지 약 pH 10으로) 극한은 아니더라도 저수준의 수성 불화물에 견디는 재료로 구성된다. 전형적인 구성 재료는 스테인리스 강이지만, 중합체-라이닝된 탄소강이 성공적으로 사용될 수 있다. 유리 장비가 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0029] 상기 방법의 단계 (b)에서, 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 플루오로알칸설포네이트 염의 용액 및 임의의 적어도 하나의 고체 M-염 오염물을 포함하는 슬러리는 분리된다. 상기 분리는 당업계에 잘 알려진 기술을 사용하여, 예를 들어 여과 또는 원심분리에 의해 수행될 수 있다. 사용되는 용매 또는 용매 혼합물에 대해 안정하다면, 임의의 여과 매체(예를 들어, 백(bag), 프릿(frit), 스크린(screen))가 사용될 수 있다. 단리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액은 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 500 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물을 함유한다. 바람직하게는, 염은 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 300 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물, 그리고 더 바람직하게는 플루오로알칸설포네이트 염 그램당 100 마이크로그램 미만의 무기 염 오염물을 함유한다.

[0030] 바람직하게는, 혼합물 내의 플루오로알칸설포네이트 염 전부를 완전히 용해시키기 위해 충분한 용매가 추출 단계에

서 사용되지만; 그러나, 다중 추출 및 단리 시퀀스가 마찬가지로 사용될 수 있다.

- [0031] 본 발명의 방법은 선택적으로 플루오로알칸설포네이트 염을 건조시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액 내의 용매는 물의 존재하에 제거되고, 이어서 건조되어 정제된 고체 플루오로알칸설포네이트 염을 제공한다. 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액에 첨가되는 물의 양은 전형적으로 상기 방법의 단계 (a)에서 사용되는 용매의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 100 중량%이다. 추출 단계 (a)에서 초기에 존재하였다면, 물은 첨가될 필요가 없다.
- [0032] 상기 용매 제거는 당업계에 알려진 기술을 사용하는 몇몇 수단들 중 임의의 것에 의해, 예를 들어 증발 또는 증류에 의해 수행될 수 있다. 이에, 선택적으로 가열하면서 불활성 가스로 퍼징함에 의한 증발, 또는 회전 증발기 내에서의 증발에 의한 증발이 포함된다. 용매 제거는 대기압 또는 대기압 미만(sub-atmospheric) 압력에서 수행된다. 본 발명의 이 실시 형태에서, 용매는 바람직하게는 증발에 의해 제거된다.
- [0033] 증발은 대기압 또는 대기압 미만 압력에서 교반 용기, 회전 용기, 또는 오븐 내에서 수행될 수 있다. 증발은 공기 또는 질소의 퍼지 스트림이 동반될 수 있다. 편리성을 위하여, 증발 단계는 바람직하게는 플루오로알칸설포네이트 염의 용액으로 충전된 트레이가 제공된 오븐 내에서 수행된다. 증발은 대기압 또는 대기압 미만 압력에서 수행된다. 가연성 용매가 포함된다면, 증발은 질소와 같은 불활성 가스의 퍼지와 함께 일어나는 것이 바람직하다.
- [0034] 증발에 적합한 온도는 사용되는 압력에 따라 약 20℃ 내지 약 150℃일 수 있다. 압력이 대기압 미만이라면, 정확한 압력에 따라 약 20℃ 내지 약 60℃의 증발 온도가 사용된다. 압력이 대기압이라면, 약 50℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 120℃의 증발 온도가 적합하다. 상기 증발은 용매의 대부분이 더 낮은 온도에서 제거되고, 이어서 더 높은 온도에서 마무리 단계가 행해지도록 스테이징될 수 있으며, 이때 선택적으로 그라인딩(grinding) 또는 밀링(milling) 단계가 온도 스테이지들 사이에서 수행된다. 단리 후의 플루오로알칸설포네이트 염은 최대 약 0.3 중량%의 개별 용매, 바람직하게는 최대 약 0.2 중량%의 개별 용매, 그리고 더 바람직하게는 최대 약 0.1 중량%의 개별 용매를 함유한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시 형태에서, 단계 (b)에서 플루오로알칸설포네이트 염의 용액을 혼합물로부터 단리한 후에, 본질적으로 모든 플루오로알칸설포네이트 염을 용해시키기에 충분한 물을 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액에 첨가한다. 이보다 과량의 물이 사용될 수 있지만, 이는 이롭지 않으며, 건조 단계에서 필요한 시간 및 에너지를 증가시키는 역할만을 할 뿐이다. 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액에 물을 첨가한 후에, 혼합물의 용매 성분이 제거된다. 용매가 수불용성이라면, 물의 첨가시 제2 액체 상이 형성되고 상기 제거의 적어도 일부는 수불용성 상의 경사법(decantation)에 의해 달성될 수 있다. 그러나 전형적으로, 다수의 바람직한 용매 또는 용매 혼합물은 수용성이며, 물의 첨가는 초기에 제2 액체 상의 형성으로 이어지지 않을 것이다.
- [0036] 이어서, 용매는 플루오로알칸설포네이트 염, 물, 및 용매의 혼합물로부터 제거된다. 상기 용매 제거는 당업계에 알려진 기술을 사용하는 몇몇 수단들 중 임의의 것에 의해 수행된다. 이에, 선택적으로 가열하면서 불활성 가스로 퍼징함에 의한 증발, 회전 증발기 내에서의 증발에 의한 증발, 진공 스트리핑에 의한 증발, 또는 선택적으로 대기압 미만 압력에서의 증류에 의한 증발이 포함된다. 이 실시 형태에서, 용매는 바람직하게는 증류에 의해 제거된다.
- [0037] 상기 증류는 증류된 용매의 회수가 가능하도록 응축기 및 열원이 제공된 교반 용기로부터 진행될 수 있다. 용매 전부가 플루오로알칸설포네이트 염, 물, 및 용매의 혼합물로부터 제거되는 것은 필수가 아니다. 오히려, 용매의 90% 이상, 바람직하게는 용매의 95% 이상, 그리고 가장 바람직하게는 용매의 99% 이상을 제거하는 것으로 충분하다. 플루오로알칸설포네이트 염, 물, 및 용매의 혼합물로부터의 용매의 제거는 플루오로알칸설포네이트 염의 수용액을 제공한다.
- [0038] 플루오로알칸설포네이트 염의 수용액은 혼합물 내에 임의의 남아 있는 용매와 함께 증발되고 건조되어 플루오로알칸설포네이트 염을 제공한다. 상기 증발은 당업계에 알려진 절차, 예를 들어 동결-건조, 분무-건조, 증류, 또는 진공-스트리핑에 의해 수행된다. 증발은 대기압 또는 대기압 미만 압력에서 교반 용기, 회전 용기, 또는 오븐 내에서 수행될 수 있다. 증발은 공기 또는 질소의 퍼지 스트림이 동반될 수 있다. 예를 들어, 증발 단계는 플루오로알칸설포네이트 염의 수용액으로 충전된 트레이가 제공된 오븐 내에서 수행될 수 있다. 증발은 대기압 또는 대기압 미만 압력에서 수행될 수 있다. 증발 단계에 적합한 온도는 사용되는 압력에 따라 약 50℃ 내지 약 180℃일 수 있다. 압력이 대기압 미만이라면, 정확한 압력에 따라 약 50℃ 내지 약 90℃의 증발 온도가 사용된다. 압력이 대기압이라면, 약 100℃ 내지 약 180℃, 바람직하게는 약 110℃ 내지 약 150℃의 증발 온

도가 적합하다. 상기 증발은 용매의 대부분이 더 낮은 온도에서 제거되고, 이어서 더 높은 온도에서 마무리 단계가 행해지도록 스테이징될 수 있으며, 이때 선택적으로 그라인딩 또는 밀링 단계가 온도 스테이지들 사이에서 수행된다.

[0039] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 단리 단계 (b) 후에, 플루오로알칸설포네이트 염의 용액을 회석제와 혼합하고, 이어서 용매를 제거하는 단계를 추가로 포함한다. 이 실시 형태에서, 분리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액으로부터의 용매의 제거는 회석제의 존재하에, 그리고 선택적으로 물의 존재하에 수행된다. 바람직하게는, 회석제는 단계 (a)의 용매 중에 가용성이며, 비등점이 용매 또는 용매 혼합물보다 더 높다. 또한, 플루오로알칸설포네이트 염은 회석제 중에 실질적으로 불용성인 것이 바람직하다. 본 발명의 이 실시 형태에 적합한 회석제의 예에는 알칸, 아렌, 할로젠화 탄화수소, 할로젠-치환된 아렌, 지방족 에테르, 지방족 에스테르, 지방족 카르보네이트 에스테르 및 지방족 케톤 - 각각은 비등점이 약 90°C 초과 및 약 150°C 미만임 - 이 포함된다. 본 발명의 이 실시 형태에 적합한 구체적인 회석제에는 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 자일렌(o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌 이성체 및 이들의 혼합물 포함), 에틸벤젠, 클로로벤젠, 테트라클로로에틸렌, 다이-n-부틸에테르, 부틸 아세테이트, 에틸 부티레이트, 디에틸 카르보네이트, 및 3-펜타논이 포함된다. 바람직한 회석제에는 알킬-치환된 아렌, 예를 들어 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 및 에틸벤젠이 포함된다. 가장 바람직한 회석제에는 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, 및 p-자일렌이 포함된다.

[0040] 물이 플루오로알칸설포네이트 염, 용매, 및 회석제의 혼합물에 첨가된다면, 이는 존재하는 회석제의 양을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 첨가된다. 물은 초기에 첨가될 수 있거나, 또는 용매가 혼합물로부터 실질적으로 제거된 후에 첨가될 수 있다.

[0041] 용매 중에 용해된 플루오로알칸설포네이트 염의 용액이 회석제, 및 선택적으로 물로 처리된 후에, 혼합물은 증류되어 용매를 제거한다. 용매가 혼합물로부터 제거됨에 따라, 플루오로알칸설포네이트 염이 침전되기 시작한다. 용매가 실질적으로 제거된 후에, 플루오로알칸설포네이트 염은 여과에 의해 혼합물로부터 회수될 수 있다. 사용되는 용매 또는 용매 혼합물에 대해 안정하다면, 임의의 여과 매체(예를 들어, 백, 프릿, 스크린)가 사용된다.

[0042] 고체 플루오로알칸설포네이트 염이 여과 단계로부터 회수된 후에, 회수된 염 내에 임의의 남아 있는 극소량의 회석제 또는 물은 건조 단계에 의해 제거될 수 있다. 건조 단계는 상기 논의된 바와 같이, 선택적으로 대기압 미만 압력 하에서, 그리고 선택적으로 공기 또는 질소의 퍼지와 함께 오븐 또는 킬른 내에서 수행된다.

[0043] 플루오로알칸설포네이트 염으로부터의 극소량 용매의 제거는 최종 건조 단계 전에 플루오로알칸설포네이트 염의 입자 크기를 감소시킴으로써 용이해짐을 알아내었다. 따라서, 다른 실시 형태에서 본 발명은 최종 건조 단계 전에 또는 그 단계 동안, 단리된 고체 플루오로알칸설포네이트 염의 입자 크기를 감소시키는 단계를 추가로 포함한다. 상기 고체의 입자 크기의 감소는 당업계에 알려진 몇몇 수단들 중 임의의 하나에 의해, 예를 들어 그라인딩, 분체화(pulverizing), 또는 파쇄(crushing)에 의해 달성될 수 있다. 그러한 절차는 당업계에 알려진 장비를 사용하여, 예를 들어 유발 및 막자, 텀블링 밀(tumbling mill), 해머 밀(hammer mill), 또는 조 크러셔(jaw crusher)에 의해 달성될 수 있다. 넓은 범위의 입자 크기가 건조 후에 저수준의 잔류 용매를 얻기에 적합하다. 입자 크기 직경이 최대 약 1 mm인 자유-유동 플루오로알칸설포네이트 염이 전형적으로 적합하다. 바람직하게는, 입자 크기 직경은 최대 약 0.5 mm이다. 최종 건조 단계 전의 칼럼 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트 아세톤 용매화물의 분체화 또는 그라인딩이 주목할 만하다.

[0044] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 단계 (a)에서 혼합물을 용매와 접촉시키기 전에, 상기 동일한 혼합물을 먼저 물 및 산화제와 접촉시켜, 존재하는 임의의 아황산염 및 중아황산염을 황산염으로 변환시키고, 이어서 물을 제거하는 단계를 추가로 포함한다. 플루오로알칸설포네이트 염 및 오염물의 수성 혼합물 내의 미반응 아황산염 및 중아황산염(즉, +4 산화 상태의 옥시황(oxysulfur) 화학종)이 황산염(즉, +6 산화 상태의 옥시황 화학종)의 혼합물로 산화된다. 상기 산화는 상기 플루오로알칸설포네이트 염 및 오염물의 수성 혼합물을 산화제, 예를 들어 공기(산소), 수성 과산화수소, 수성 과황산염, 수성 차아염소산나트륨, 염소, 또는 이산화염소로 처리함으로써 수행된다. 바람직하게는, 산화제는 농도가 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 30 중량%인 과산화수소의 수용액이다. 산화는 과산화수소의 수용액을 교반하면서 수성 혼합물에 첨가함으로써 약 10°C 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 15°C 내지 약 40°C의 온도에서 수행된다. 과산화수소는 +4 산화 상태의 황 화학종 전부를 +6 산화 상태의 황 화학종으로 변환시키기에 충분한 양으로 첨가된다. 약간 과량의 과산화수소가 사용될 수 있긴 하지만, 크게 과량의 과산화수소가 유리하지는 않다. 바람직하게는, 혼합물을 처리한 후에 남아 있는 미반응 과산화수소는 장기간 동안 약 20°C 내지 약 30°C에서 교반하거나, 또는 혼합물을 약 50

℃ 내지 약 100℃로 가열함으로써 파괴된다.

- [0045] 산화제가 (공기 형태의) 산소라면, 산소는 +4 산화 상태의 황 화학종을 +6 산화 상태의 황 화학종으로 변환시키는 것에 충분한 시간 동안 수성 혼합물 내로 퍼진다.
- [0046] +4 산화 상태의 황 화학종의 +6 산화 상태의 황 화학종으로의 산화는 황산염의 침전으로 이어질 수 있으며, 이 황산염은 선택적으로, 추가의 가공 전에 여과에 의해 용액으로부터 분리될 수 있다.
- [0047] 전형적으로, 상기 기재된 바와 같은 임의의 다른 M-염 오염물 및 부산물에 더하여, 선택적으로 황산염의 산화 형태로 존재하는 미반응 아황산염 및 중아황산염, 및 플루오로알칸설포네이트 염을 포함하는 상기 수성 생성물 혼합물로부터 물이 제거된다. 물의 제거는 당업계에 알려진 기술 및 절차, 예를 들어 동결-건조, 분무-건조, 공비 건조, 증발, 또는 진공-스트리핑에 의해 수행된다. 증발 절차는 대기압 또는 대기압 미만 압력에서 교반 용기, 회전 용기, 또는 오븐 내에서 수행될 수 있다. 증발은 공기 또는 질소의 퍼지 스트림이 동반될 수 있다. 증발 또는 여과 어느 것에 의해 단리되든 간에, 플루오르화 올레핀과 수성 아황산염 및 중아황산염의 반응은 플루오로알칸설포네이트 염을 포함하는 조 상태의 고체 혼합물을 제공하며, 이어서 이는 앞서 기재된 바와 같이 본 발명의 방법의 단계 (a) 및 단계 (b)에 의해 정제된다.
- [0048] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 사용된 용매의 회수 및 상기 용매의 재순환을 추가로 포함한다. 상기 증발된 용매는 수집되고, 후속 추출을 위하여 단계 (a)로 재순환된다. 용매는, 단리된 플루오로알칸설포네이트 염 용액으로부터 제거된 후에, 종래 수단에 의해 수집된다. 염으로부터의 용매의 제거는 상기 논의된 바와 같다. 이어서, 용매는 상기 방법의 단계 (a)에서 즉시 재사용되거나, 또는 저장되고 나중에 상기 방법의 단계 (a)에서 사용될 수 있다.
- [0049] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 방법은 사용된 회석제를 회수하고 상기 회석제를 상기 방법으로 다시 재순환시키는 것을 추가로 포함한다. 상기 회석제는 침전된 플루오로알칸 설포네이트 염의 여과 후에 회수되고, 수집된다. 이는 후속 추출을 위하여 즉시 재순환될 수 있거나, 또는 저장되고 나중에 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명은 무기 염 오염물의 농도가 감소된 플루오로알칸설포네이트 염을 제공하기에 유용하다. 더 구체적으로, 본 발명은 개별 M-염 오염물의 농도가 그램당 500 마이크로그램 미만, 바람직하게는 그램당 300 마이크로그램 미만, 더 바람직하게는 그램당 200 마이크로그램 미만, 그리고 가장 바람직하게는 그램당 100 마이크로그램 미만인 플루오로알칸설포네이트 염을 제공한다.
- [0051] 본 발명은 용매 오염물의 농도가 감소된 플루오로알칸설포네이트 염을 추가로 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명은 용매 오염물의 농도가 개별적으로 0.3 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 그리고 가장 바람직하게는 0.1 중량% 미만인 플루오로알칸설포네이트 염을 제공한다.
- [0052] 실시예
- [0053] 실시예에서는 하기의 약어가 사용된다:
- [0054] KFA: 칼륨 2,2-다이플루오로아세테이트 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{K}$
- [0055] HFP: 헥사플루오로프로펜, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$
- [0056] HFPSK: 칼륨 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판설포네이트, $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{K}$
- [0057] TFE: 테트라플루오로에탄, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$
- [0058] TFESK: 칼륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$
- [0059] 하기 재료를 본 명세서의 실시예에서 사용하였다.
- [0060] TFESK의 합성
- [0061] 1.95 kg의 아황산칼륨 1수화물 ($\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 7.53 kg의 메타아황산칼륨 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 및 21.58 리터의 탈염수로 이루어진 아황산염 용액을 제조하였다. 이를 pH 프로브(probe)를 구비한 37.85×10^{-3} 세제곱미터 (10 갤런) 스테인리스 강 교반 반응기에 충전하였다. 증기 공간을 3회 소기하고 질소로 201746.3 Pa (15 psig)의 압력까지 충전하고, 마지막으로 재소기하였다. 반응 혼합물을 120℃로 가열하고, TFE를 반응기에 첨가하고; 압력을

377115.3 Pa (40 psig)로 유지하였다. pH가 9를 초과하게 될 때까지 TFE (8.91 kg)를 11시간 동안 공급하였다. 반응기를 2시간에 걸쳐 80℃로 냉각되게 하였다. 냉각하는 동안, 약간의 잔류 TFE가 반응하였으며; 최종 pH는 12였다. 증기 공간을 소기하고 질소로 충전하고, 액체 내용물을 방출하여 33.3 kg의 투명한 무색 액체를 제공하였다. ¹⁹F NMR에 의한 반응 용액의 분석은 이것이 44.65 중량%의 TFESK 및 0.061 중량%의 K DFA를 함유함을 나타내었다. 아황산염 농도는 2.81 중량%인 것으로 결정되었으며, 불화물 함량은 그램당 311 마이크로그램이었다.

[0062] 온도가 75℃ 미만으로 유지되게 하는 속도로 기계적으로 교반하면서, 30% 수성 과산화수소의 계산량(884 g)을 반응 용액에 첨가함으로써, 아황산염을 과산화수소와 반응시켜 황산염으로 변환시켰다. 백색 고체가 침전되기 시작하였으며, 덩어리 전체를 스테인리스 강 트레이로 옮기고, 질소 스트림 하에서 104℃에서 오븐 내에서 건조시켰다. 대부분의 물을 제거했을 때, 고체 케이크를 분말로 그라인딩하였다. 카를 피셔(Karl Fisher) 분석에 의해 확인된 물의 양이 그램당 25 마이크로그램 미만이 될 때까지, 분말을 93.3×10^2 Pa (70 mm Hg) 진공에서 오븐 내에서 추가로 건조시켰다.

[0063] HFPSK의 합성

[0064] 물 (2619 g) 중에 용해된 수산화칼륨 펠릿 (333.5 g, 87%, 5.171 mol)의 용액을 임펠러를 구비한 3.785×10^{-3} 세제곱미터 (1 갤런) 하스텔로이(Hastelloy)TM C 오토클레이브 내로 부었다. 오토클레이브를 밀봉하고, 질소로 압력을 체크하고, 질소로 3회 퍼징하였다. 오토클레이브를 0 Pa (0 psig)로 통기한 후에, 오토클레이브를 소기하고, SO₂ (298 g, 4.65 mol)를 물로 냉각시키면서 20 내지 25℃에서 1시간의 과정에 걸쳐 첨가하였다. SO₂ 첨가의 종료 시점에서의 오토클레이브 내의 압력은 약 18615.8 Pa (2.7 psia)였다. 질소를 첨가하여 압력이 0 Pa (0 psig)이 되게 하고 샘플을 채취하였으며; 용액의 pH는 5.99였다.

[0065] 이어서, 헥사플루오로프로필렌 (HFP)을 교반하면서 21.2℃에서 351632.6 Pa (51 psig)의 압력까지 첨가하였다 (20 g). 오토클레이브를 41분의 과정에 걸쳐 80.0℃ (351632.6 Pa, 51 psig)로 가온하였다. 이어서, 반응기 압력을 HFP를 사용하여 448159.2 Pa (65 psig)로 증가시키고, 총 410 g (2.73 mol)의 HFP를 6.78시간의 과정에 걸쳐 첨가하였다.

[0066] 다음 날, 오토클레이브를 57℃로 가온하고, 생성물을 균질한 용액으로서 방출하였다. 생성물의 pH는 6.39 (46℃)였다. ¹⁹F NMR 분석은 이것이 0.825 mmol HFPSK/g (22.3 중량%) 및 0.0168 mmol 불화물/g (0.098 중량%)을 함유함을 나타내었다. 생성물 액체를 3개의 190 mm × 100 mm 결정화 디쉬 내로 붓고, 4일 동안 99 내지 105℃에서 건조시켰다. 생성된 건조된 조 생성물은 982 g인 것으로 칭량되었다.

[0067] 실시예 1

[0068] 이 실시예는 수용액으로부터의 증발에 의해 TFESK 아세톤 용매화물로부터 아세톤을 제거하는 것을 보여준다. 5 리터 3구 등근바닥 플라스크에 기계적 교반기, TC 웰(well), 및 질소 버블러에 연결된 응축기를 구비하였다. 플라스크를 조 TFESK (482.2 g, 약 10 중량%의 황산칼륨을 함유함) 및 아세톤 (2,180 g)으로 충전하였다. 플라스크를 밀봉하고, 300 rpm으로 교반하고, 3.5시간 동안 40 내지 43℃로 가열하였다. 이어서, 혼합물을 여과하여 탁한 여과액을 제공하였다. 프리트 상에 보유된 고체를 200 g의 아세톤으로 세척하였다. 고체를 비커 내에 수집하고, 후드 내에서 건조되게 하고, 이어서 오븐 내에서 건조시켜 57.0 g의 아세톤-불용성 고체를 제공하였다. 합한 여과액을 셀라이트(Celite)TM 여과 보조제(filter aid)를 통해 재여과하였다. 이어서, 생성된 투명한 여과액을 회전-증발시켜 백색의 미세 결정성 고체 (450 g)를 제공하였으며, 이를 102℃에서 질소-퍼징된 오븐 내에서 하룻밤 건조시켜 416.3 g의 TFESK 아세톤 용매화물을 제공하였다. TFESK 아세톤 용매화물 (31.2 g, 4.4 중량%의 아세톤을 함유함)의 샘플을 교반 바를 갖는 비커 내에 넣었다. 물 (30 mL)을 첨가하고, TFESK를 거의 용해시킬 때까지 혼합물을 교반하고; 추가 10 mL의 물을 첨가하고, 용액을 여과하였다. 투명한 여과액을 스테인리스 강 트레이 내로 부었다. 이 트레이를 18.5시간 동안 100℃로 가열된 질소-퍼징된 오븐(대기압) 내에 넣어 두었다. 트레이를 꺼내고, 잔류물을 스페큘라로 파쇄하였다. 트레이를 오븐으로 되돌려 놓고 추가 6 시간 동안 106℃에서 가열하였다. 회수된 TFESK (28.6 g)의 ¹H NMR 분석은 단지 극소량의 아세톤이 샘플 내에 존재함을 나타내었다.

[0069] 실시예 2

[0070] 이 실시예는 아세톤 추출에 이어 수용액으로부터의 증발에 의해 조 TFESK를 정제하는 것을 보여준다. 2 L 3구

둥근바닥 플라스크에 기계적 교반기, 열전대 웰, 및 응축기를 구비하였다. 응축기의 상부를 질소-피징된 버블러에 연결하였다. 플라스크를 전술된 바와 같이 제조된 조 TFESK (166.17 g, 약 10 중량%의 황산칼륨을 함유함)로 충전하였다. 질소로 피징한 후에, 아세톤 (876.7 g, 1108 mL)을 첨가하고, 플라스크를 유리 마개로 밀봉하였다. 백색 혼합물을 20.5°C에서 2시간 동안 300 rpm으로 교반하였다.

[0071] 이어서, 혼합물을 여과하고, 보유된 고체를 3 분액의 아세톤으로 세척하였다. 이어서, 여과액을 대형 교반 바, 열전대 웰, 및 1 리터 수용기(receiver)를 구비한 단경로 증류 헤드를 구비한 2 L 3구 둥근바닥 플라스크 내로 부었다. 아세톤을 약 35°C의 포트 및 헤드 온도를 사용하여 41.86 내지 42.13 kPa (314 내지 316 mm Hg)에서 플라스크로부터 증류하였다. 736.4 g의 증류물을 수집한 후에, 수용기를 되돌려 놓고, 197 g의 물을 플라스크에 첨가하였다. 포트 및 헤드 온도가 각각 43°C 및 39.7°C로 상승함에 따라, 41.33 내지 42.93 kPa (310 내지 322 mm Hg)에서 증류를 재개하였으며; 포트 및 헤드 온도가 각각 76.3°C 및 56.0°C로 상승함에 따라, 추가 358.8 g의 증류물을 수집하였다. 포트 내용물은 탁하였지만, 고체는 존재하지 않았다.

[0072] 이어서, 포트 내용물 (323.1 g)을 2개의 스테인리스 강 트레이 내로 부었다. 트레이를 121°C에서 질소-피징된 오븐 내로 넣었다. 20.8시간 후, 각각의 트레이 내의 백색의 고체 덩어리를 스페큘라로 파쇄하였다. 트레이를 추가 25.8시간 동안 120°C에서 오븐으로 되돌려 놓았다. 백색 생성물 (143.5 g)을 ¹H NMR에 의해 분석하였으며, 0.021 중량%의 아세톤 (210 마이크로그램/g)을 함유하는 것으로 확인되었다. 이온 크로마토그래피에 의한 생성물의 분석은 불화물, 염화물, 브롬화물, 아질산염, 질산염, 황산염, 인산염, 아세트산염, 포름산염, 및 옥살산염 이온이 그램당 1 마이크로그램을 초과하여 존재함을 나타내었다.

[0073] 실시예 3

[0074] 이 실시예는 아세톤 추출에 이어 수용액으로부터의 증발에 의해 조 TFESK를 정제하는 것을 보여준다. 대형 자기 스핀바를 구비한 22 리터 둥근바닥 플라스크를 13.2 L의 아세톤으로 충전하였다. 2.00 kg의 조 TFESK (전술된 바와 같이 제조됨)를 격렬하게 교반하면서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 추가 3시간 동안 교반하고 하룻밤 침강시켰다. 혼탁한 상청액을 셀라이트™의 패드를 포함하는 중등 프릿화된 필터를 통해 여과하여 투명한 무색 용액을 생성하였다.

[0075] 자기 스핀바, 균압 첨가 깔때기, 및 클라이젠 헤드 스틸(Claisen head still)을 구비한 12 L 둥근바닥 플라스크를 2.0 kg의 탈염수로 충전하였다. 여과액을 플라스크에 첨가하고, 포트 온도가 93°C에 도달할 때까지 아세톤을 동시에 증류 제거하였다. 증류 잔류물은 현탁된 고체와 함께 혼탁하였다. 이를 3½ 유사 배치로부터의 잔류물과 합하고, 셀라이트™ 여과 보조제로 피복된 중등 다공성 프릿화된 필터를 통해 흡입 여과하여 11.9 kg의 투명한 무색 용액을 생성하였다. ¹H 및 ¹⁹F NMR 분석은 2.7 중량%의 아세톤 및 49 중량%의 TFESK를 나타내었다. 비탁법(turbidometric method)에 의한 이 용액의 분석은 이것이 황산칼륨 그램당 68 마이크로그램을 함유함을 나타내었다.

[0076] 이 용액 (11.88 kg)을 2개의 스테인리스 강 트레이 내로 붓고 오븐 내에서 건조시켰다. 공기 퍼지와 함께 110°C 및 약 39.99 kPa (300 mm Hg)에서 건조시킨 후에, 백색 고체를 파쇄하였다. ¹H NMR 분석에 의한 샘플의 분석은 아세톤 함량이 0.0045 중량% (45 마이크로그램/g)임을 나타내었다. 샘플 전체를 추가 19시간 동안 건조시켜 5.096 kg의 TFESK를 제공하였다.

[0077] 비교예 A

[0078] 이 비교예는 아황산칼륨 수용액으로부터의 TFESK의 재결정화를 보여준다. 0°C에서의 물 중의 TFESK의 용해도는 25 중량%이지만, 2 M K₂SO₃ 용액 내에서 이는 단지 1 내지 2 중량%이며, 한편 K₂SO₃의 용해도는 비교적 온도와 무관하다. 따라서, TFESK를 아황산염 용액으로부터 선택적으로 결정화하였다.

[0079] 1.5 M 또는 3.0 M K₂SO₃ 중 TFESK의 포화 용액을 제조하고 사용하여, 재결정화에 의한 반응 용액으로부터의 TFESK의 직접 단리를 모델링하였다. 이들 용액을 냉각시키고, 여과하였으며, 여과 케이크를 표 1에 나타난 바와 같이 세척하였다.

[0080] [표 1]

시험 번호	물 농도 K ₂ SO ₃	% TFESK 수율	% TFESK 순도	% 무기 염	코멘트
1	3.0	72	92	8	물 세척 없음
2	3.0	-	96	4	시험 1로부터의 제 2 크롭(crop)
3	3.0	50	98.5	1.5	용액을 냉각시키고 불로 회석함. 여과 케이크를 불로 세척함.
4	1.5	36	96	4	불로 세척함
5	1.5	-	96	-	시험 4로부터의 여과 케이크를 불로 세척함.
6	1.5	-	96	-	시험 5로부터의 여과 케이크를 불로 세척함.

[0081]

[0082] 시험 번호 1에서, 3.0 M 아황산칼륨 용액을 냉각시키고 여과하였다. 침전된 TFESK를 수집하고 분석하였으며, 이는 8% 무기 염을 함유하는 것으로 확인되었다. 수성 여과액을 냉각시켜 결정들의 제2 크롭을 성장시켰으며; 이 생성물은 4% 무기 염을 함유하였다. 시험 번호 3은 냉각된 용액의 회석은 더 순수한 생성물을 제공하지만, 무기 염 함량이 여전히 1.5 %임을 보여주었다. 시험 4에서는, 더 낮은 농도의 아황산칼륨을 사용하였으며, 그 결과 이는 TFESK의 더 낮은 회수로 이어졌지만, 순도가 단지 96%였다. 수집된 TFESK의 물에 의한 연속적인 세척은 더 순수한 생성물을 제공하지 않았다. 따라서, 재결정화에 의한 TFESK의 단리는 고수준의 무기 오염물을 함유하는 생성물을 제공하였다.

[0083] 비교예 B

[0084] 이 비교예는 아세톤으로부터의 TFESK의 회수를 보여준다. 5 리터 3구 둥근바닥 플라스크에 기계적 교반기, TC 웰, 및 질소 버블러에 연결된 응축기를 구비하였다. 플라스크를 조 TFESK (482.2 g, 약 10 중량%의 황산칼륨을 함유함) 및 아세톤 (2,180 g)으로 충전하였다. 플라스크를 밀봉하고, 300 rpm으로 교반하고, 3.5시간 동안 40 내지 43°C로 가열하였다.

[0085] 이어서, 혼합물을 여과하여 탁한 여과액을 제공하였다. 프리트 상에 보유된 고체를 200 g의 아세톤으로 세척하였다. 고체를 비커 내에 수집하고, 후드 내에서 건조되게 하고, 이어서 오븐 내에서 건조시켜 57.0 g의 아세톤-불용성 고체를 제공하였다. 합한 여과액을 셀라이트™ 여과 보조제를 통해 재여과하였다. 이어서, 생성된 투명한 여과액을 회전-증발시켜 백색의 미세 결정성 고체 (450 g)를 제공하였으며, 이를 102°C에서 질소-퍼징된 오븐 내에서 하룻밤 건조시켜 416.3 g의 TFESK 아세톤 용매화물을 제공하였다. ¹H NMR 분석은 이 생성물이 2.79 중량%의 아세톤을 함유함을 나타내었다. 이온 크로마토그래피 분석은 황산염, 아황산염, 및 염화물의 농도가 그램당 10 마이크로그램의 검출 수준 미만임을 나타내었다. 이 생성물의 샘플을 106 내지 112°C에서 22시간 동안 공기-퍼징된 오븐 내에서 재건조시켰다. ¹H NMR 분석은 이 생성물이 1.59 중량%의 아세톤을 함유함을 나타내었다.

[0086] 아세톤을 용매로서 사용하였지만, 이어서, 추출 후 단리 단계 전에 물을 희석제로서 사용한 실시예 1에서는, 단지 극소량의 아세톤이 샘플 내에 존재하였다. 아세톤을 용매로서 사용하였지만, 이어서, 추출 후 단리 단계 전에 물을 희석제로서 사용한 실시예 2에서는, 생성물이 0.021 중량%의 아세톤을 함유하는 것으로 확인되었다. 따라서, 저수준의 용매 오염물을 얻기 위하여 아세톤이 용매로서 사용될 때에는 물의 사용이 필요하다.

[0087] 실시예 4

[0088] 이 실시예는 물의 존재하에 아세톤 추출에 의해 조 TFESK를 정제하는 것을 보여준다. 전술된 바와 같이 제조된 조 생성물을 1 중량%의 물을 함유하는 아세톤으로 추출함으로써 순수한 HFPSK를 얻었다. 기계적 교반기, 질소 버블러에 연결된 비그류(Vigreux) 컬럼, 및 유리 T/S 마개를 구비한 12 L 3구 플라스크를 조 HFPSK (982 g), 아세톤 (드림으로부터, 5476 g), 및 물 (탈이온화됨, 56.3 g)로 충전하였다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 플라스크의 내용물을 2회 여과하고, 최종 여과액을 회전 증발기를 사용하여 증발시켜 백색 고체로

하였다. 이 생성물을 29시간 동안 99 내지 105°C에서 질소-퍼징된 오븐 내에서 건조시켰다 (720 g). ¹H NMR에 의한 이 생성물의 분석은 이것이 0.026 중량%의 아세톤 (260 마이크로그램/g)을 함유함을 나타내었다. 이온 크로마토그래피에 의한 이 생성물의 분석은 아황산염 및 염화물의 농도가 10 ppm의 검출 한계 미만임을 나타내었다. 황산염의 농도는 349 ppm인 것으로 결정되었다.

[0089] 실시예 5

[0090] 이 실시예는 아세톤 추출에 이어 o-자일렌 회석제 및 물의 존재하에서의 증류에 의해 조 TFESK를 정제하는 것을 보여준다. 기계적 교반 및 냉수 응축기를 구비한 1 L 4구 둥근바닥 플라스크를 조 TFESK (90 g, 0.41 mol) 및 시약 등급 아세톤 (600 mL)의 혼합물로 충전하였다. 혼합물을 2시간 동안 교반하면서 50°C로 가열하고, 이어서 셀라이트™ 패드를 통해 진공-여과하여 불용성 K₂SO₄를 제거하였다. 이어서, 여과액을 기계적 교반, 30.5 cm (12 인치) 재킷형 비그류 컬럼, 및 냉수 응축기가 장착된 증류 헤드 및 1 L 수용 플라스크를 구비한 깨끗한 플라스크로 옮겼다. o-자일렌 (150 mL)을 아세톤 중 TFESK의 용액에 첨가하였다. 이어서, 포트 온도를 100°C로 증가시키기에 따라, 아세톤을 대기압에서 증류하였으며; 회수된 증류물은 476 g (602 mL)인 것으로 칭량되었다. 이어서, 물 (25 mL) 및 o-자일렌 (25 mL)을 증류 포트에 첨가하고, 약간의 진공 (83.99 kPa, 630 mm Hg)을 시스템에 적용하였다. 임의의 남아 있는 아세톤 및 o-자일렌/물 공비혼합물을 증류하였다. 포트를 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 생성된 고체를 24시간 동안 공기-건조시켜 70.2 g의 TFESK를 제공하였다. NMR 분석은 0.025 중량% (250 마이크로그램/g) 아세톤을 나타내었으며; 황산염 농도는 40 마이크로그램/g 미만이었다.

[0091] 실시예 6

[0092] 이 실시예는 메탄올 추출에 이어, 물의 첨가 없이 o-자일렌 회석제의 존재하에서의 증류에 의해 조 TFESK를 정제하는 것을 보여준다. 기계적 교반 및 냉수 응축기를 구비한 1 L 4구 둥근바닥 플라스크를 조 TFESK (90 g, 0.41 mol; 약 10 중량%의 K₂SO₄를 함유함) 및 시약 등급 메탄올 (400 mL)로 충전하였다. 혼합물을 2시간 동안 50°C에서 교반하고 여과하여 K₂SO₄를 수집하였다. 이어서, 여과액을 o-자일렌 (200 mL)과 함께 둥근바닥 플라스크 내로 다시 넣었다. 이어서, 혼합물을 대기압에서 증류하여 메탄올을 제거하였다. 메탄올을 제거한 후, 포트를 실온으로 냉각시키고, 순수한 TFESK를 여과에 의해 o-자일렌으로부터 회수하였다. TFESK를 24시간 동안 공기-건조시켰다. TFESK의 최종 중량은 79 g이었으며; 황산염 함량은 40 마이크로그램/g 미만이었다. 단리된 TFESK의 ¹H NMR 분석은 이것이 약 0.20 중량%의 o-자일렌을 함유함을 나타내었으며; 메탄올은 관찰되지 않았다. o-자일렌 회석제 및 메탄올 용매는 추가의 추출에서 재순환시킬 수 있었다.

[0093] 비교예 C

[0094] 이 예는 아세톤/자일렌 혼합물로부터의 TFESK의 회수를 보여준다. 조 TFESK (약 10%의 K₂SO₄를 함유함) 및 시약 등급 아세톤 (600 mL)을 기계적 교반을 구비한 플라스크에 충전하였다. 혼합물을 2시간 동안 50°C에서 가열하고, 40°C로 냉각시키고, 이어서 셀라이트™ 패드를 통해 진공-여과하여 K₂SO₄를 수집하였다. 이어서, 여과액을 o-자일렌 (200 mL)과 배합하고 나서, 12 인치 비그류 컬럼을 사용하여 대기압에서 증류하였다. 포트 온도가 100°C에 도달했을 때 증류를 종료하였다. 실온으로 냉각시킨 후, TFESK를 o-자일렌으로부터 여과하였다. 재순환된 아세톤 용매 및 o-자일렌 회석제를 사용하여 추출 및 증류/회수 공정을 5회 반복하였다. TFESK를 공기 중에서 건조시키고, 이어서 10시간 동안 약 88°C에서 질소-퍼징된 진공 오븐 내에 넣어 두었다. ¹H NMR에 의한 이 생성물의 분석은 TFESK가 4.4 중량%의 아세톤으로 오염되었음을 나타내었다.

[0095] 이와 비교하여, 용매가 아세톤이고, 회석제가 o-자일렌 및 물인 실시예 5에서는, NMR 분석이 0.025 중량%의 아세톤을 나타내었으며; 황산염 농도는 40 ppm 미만이었다. 용매가 메탄올이고, 회석제가 o-자일렌인 실시예 6에서는, 단리된 TFESK의 분석이 약 0.20 중량% o-자일렌을 함유함을 나타내었으며; 메탄올은 관찰되지 않았다. 따라서, 아세톤이 용매로서 사용될 때에는, 아세톤이 TFESK 결정 구조 내로 혼입되는 것을 방지하기 위하여 물이 존재해야 할 필요성이 있다.

[0096] 실시예 7 내지 실시예 16

[0097] 이들 실시예는 메탄올 중 TFESK의 정제를 보여주는데, 이때 회수된 용매는 재순환된다. 기계적 교반, N₂ 블랭킷, 및 냉수 응축기를 구비한 5 L 4구 둥근바닥 플라스크 내에서, 전술된 바와 같이 제조된 650 g (3 mol)의 조 TFESK와 2 L의 무수 메탄올을 배합함으로써 혼합물을 제조하였다. 교반하는 동안, 반응 혼합물을 2시간 동안

교반하고, 이어서 추가 5시간 동안 오븐 내에 되돌려 놓았다. ¹H NMR에 의한 이 건조된 생성물의 분석은 TFESK가 0.039 중량%의 아세톤을 함유함을 나타내었다. 그 결과가 표 5에 열거되어 있다.

[0106] 실시예 18

[0107] 이 실시예는 고체 TFESK의 그라인딩 후에 TFESK로부터 아세톤을 제거하는 것을 보여준다. 3.5 중량%의 아세톤을 함유하는 TFESK 아세톤 용매화물의 샘플 500 g을 6 해머 그라인더 내에서 그라인딩하고, 0.099 cm (0.039 인치) 둥근 구멍(round-hole) 스크린으로 통과시켰다. 그라인딩된 물질의 일부를 24시간 동안 질소-폐장된 오븐(대기압) 내에서 170°C로 가열하였다. ¹H NMR에 의한 이 그라인딩되고 건조된 생성물의 Re-분석은 아세톤 수준이 0.02 중량%로 감소되었음을 나타내었다. 그 결과가 표 5에 열거되어 있다.

[0108] 비교예 D 내지 비교예 H

[0109] 표 5에 열거된 양으로 아세톤을 함유하는 TFESK의 샘플을 사전 그라인딩 없이 표 5에 열거된 온도 및 시간에서 건조시켰다. 각각의 조건에 대한 회수된 TFESK 샘플 내의 잔류 아세톤의 양이 표 5에 열거되어 있다.

[0110] [표 5]

예 번호	초기 중량 %	오븐 온도 및 시간		최종 중량 % 아세톤
	아세톤	온도, °C	시간, h	
비교예 D	4.63	164 내지 173	4.25	0.64
비교예 E	1.59	153 내지 172	4	1.35
비교예 F	1.59	186 내지 190	5.6	0.80
비교예 G	5.24	153 내지 172	4	4.95
비교예 H	5.24	186 내지 190	5.6	3.88
실시예 17	4.36	173 내지 175	21.5	0.039
실시예 18	3.50	170	24	0.020

[0111]

[0112] 아세톤을 함유하는 TFESK의 그라인딩하지 않은 샘플 및 그라인딩한 샘플의 가열 효과가 표 5에 나타나 있다. 150°C를 초과하는 온도로의 아세톤 용매화물의 가열이 TFESK 내의 아세톤의 양을 감소시키긴 했지만, 실시예 17 및 실시예 18에서와 같이 가열 전에 샘플을 그라인딩하는 것이 TFESK 내의 아세톤을 더 낮은 수준으로 감소시키는 데 특히 효과적이었다.