(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08F 8/42

(45) 공고일자 1991년10월12일
(11) 공고번호 특1991-0008314

(21) 출원번호	특1985-0001852	(65) 공개번호	특1985-0006686
(22) 출원일자	1985년03월21일	(43) 공개일자	1985년10월16일

(30) 우선권주장 20177A/84 1984년03월22일 이탈리아(IT)

(71) 출원인 이날코 에스 피 에이 마리아 테레사 반피
이탈리아공화국 밀라노 비아 칼라비아나 18

(72) 발명자 안드레아 필립피니
이탈리아공화국 50047-프라토(피렌체)비아 프란세스코 페루시 334
레나토 카롭비
이탈리아공화국 51100-피스토이아 비아 달마찌아 168

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 양영환 (책자공보 제2516호)

(54) 고도의 선택적 흡수력을 가진 안정한 붕소수지의 제조방법

요약

내용 없음.

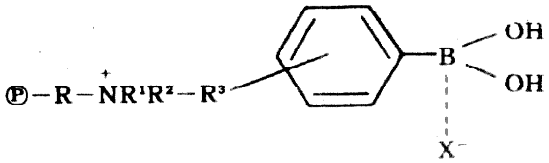
명세서

[발명의 명칭]

고도의 선택적 흡수력을 가진 안정한 붕소수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 유기용매 및 산 또는 알칼리 수용액중에서 안정하며, 고도의 선택적 흡수력을 가진, 신규의 하기 일반식(I)의 , 4급 암모늄기 및 알킬페닐보릭기로 이 관능화(bifunctionalise)된 아크릴계 중합체 매트릭스(matrix)를 함유하는 붕소 수지의 제조방법에 관한 것이다.



(I)

상기식에서, Ⓟ는 폴리아크릴계 매트릭스이고 : R 및 R^3는 동일하거나 상이할 수 있으며, $-(CH_2)_n-$(여기서 n은 0 내지 5이다)이고 : R^1 및 R^2는 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 내지 C_5 알킬이며 : X^-는 히드록실 및 할라이드 중에서 선택된 음이온이다.

폴리스티렌, 셀룰로오스, 폴리아민 및 규산(silicic) 매티릭스를 기본으로 한 붕소 수지는 이미 발표되었다. 모든 경우에 이것들은, 그것들의 화학적 불안정성 및 낮은 기계적 강도로 인해, 오로지, 크로마토그라피 분석에만 사용된 수지이다[참조 : Carbohydrate Research,43(1975)215-224].

이제, 본 발명자는, 일반식(I)의 봉소수지가 예기치 않은 화학적 및 기계적 안정성을 가지며, 공업적 공정에 유용하게 사용될 수 있음을 밝혀냈다.

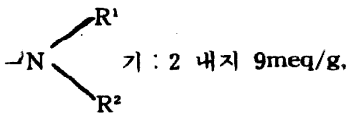
특히, 본 발명자는, 본 발명에 따른 봉소수지가, 기타 탄수화물(일반적으로, 락토오즈 및 갈락토오즈)과의 락투로오즈(lactulose)이 혼합물로 부터 락투로오즈를 정제함에 있어서 뜻밖의 효과적인 선택적 흡수 활성을 나타냄을 밝혀내었다.

본 발명에 따르는 일반식(I)의 봉소 수지는, 바라직하게는 하기와 같은 특성을 가진다 :

-아크릴계 중합체 매트릭스 상의 페닐보릭 또는 알킬 페닐보릭 음이온에 결합된 4급 암모늄 기,

-관능화도(degree of functionalisation) : 무수수지 그램당 B의 1 내지 8밀리당량 (milliequivalent)

-B함량 : 1 내지 8%,



기 : 2 내지 9meq/g,

-가교 결합 퍼센트 : 2 내지 15%,

-평균 기공(pore)지름 : 500 내지 1500Å,

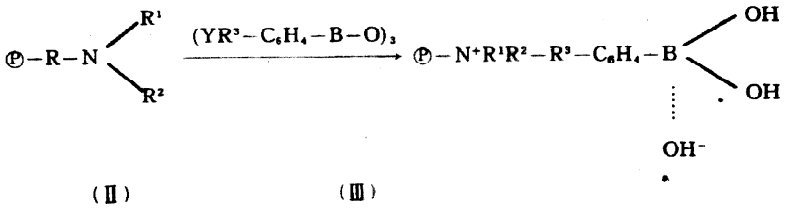
-비표면적 : 4 내지 40㎡/g,

-실제밀도 : 1 내지 1.5g/ml,

-겉보기 밀도 : 0.5 내지 1.0g/ml,

-입자크기 : 0.1 내지 0.5mm.

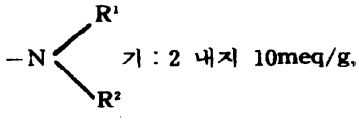
일반식(I)의 붕소수지를 제조하는 방법은, 하기 반응도식에 따라, 하기 일반식(II)의 아미노 아크릴계수지를, Cl^- 형태로 재생시킨 다음 중성이 될때까지 탈염수로 세척하고, OH^- 형태로 재생시켜, 중성이 될때까지 탈염수로 세척한 후, 유기 용매로 세척 및 팽윤(swelling)시키는 공정에 의해 예비처리하고; 이와 같이 예비 처리된 아미노수지를, 유기용매중에서, 할로페닐 보록신 또는 할로알킬페닐보록신(III), 바람직하게는 브로모톨릴보록신과 축합시켜, X가 OH인 수지 (I)을 수득함을 특징으로 한다 :



(II) (III)

상기식에서, Ⓟ는 중합체 매트릭스이고, R,R^1 및 R^2 는 일반식(I)에서 정의한 바와 같으며, Y는 할로겐인다.

상기 반응에서 사용된 아미노아크릴계 수지는, 바람직하게는 하기와 같은 특징을 가진다.



기 : 2 내지 10meq/g,

-가교 결합 퍼센트 : 2 내지 15%,

-평균 기공 지름 : 500 내지 1500Å,

-비표면적 : 4 내지 40㎡/g,

-실제밀도 : 0.9 내지 1.2g/ml,

-겉보기 밀도 : 0.6 내지 1.0g/ml,

-입자 크기 : 0.2 내지 0.6mm.

본 발명에 따르는 붕소 수지의 특징 및 이들의 제조방법은, 본 발명의 바람직한 실시양태에 관해 후술된, 상세한 설명으로 더 명백해질 것이다.

본 발명에 따르는 일반식(I)의 붕소수지를 제조하는 방법은, 먼저 적당한 가교제, 바람직하게는 1,4-디비닐 벤젠을 사용하여, 공지된 방법으로 아크릴산 에스테르를 공중합시킴으로써 이루어진다.

수지(I)의 중합체 매트릭스를 구성할 아크릴계 수지는, 일반적으로 하기와 같은 범위내의 특성을 가진다 :

-가교 결합 퍼센트 : 2 내지 15%,

-평균 기공 지름 : 400 내지 1500Å,

-비표면적 : 4 내지 40㎡/g,

-실제밀도 : 0.8 내지 1.5g/ml,

-겉보기 밀도 : 0.5 내지 1.1g/ml,

-입자크기 : 0.1 내지 0.5mm.

수득된 아크릴계 수지를, 공지된 방법에 따라, 여러가지로 이치환된 디아민으로 아미노기 전달 반응(transamination)시켜, 일반식(II)의 아미노화된 아크릴계 수지를 수득할 수 있다.

아미노아크릴계 수지(II)는, 페닐보록신(III)과의 후속 축합 반응에서 더 쉽게 반응할 수 있는 특성

을 부여하기 위하여, 먼저 예비 처리한다.

일반적으로, 상기 예비처리는 하기와 같은 연속 조작으로 이루어진다.

-수지를, 농도 50 내지 150g/ℓ의 알칼리성 염화물(일반적으로, NaCl)용액으로, 약 20℃의 온도에서 2 내지 4ℓ/kg의 용액/수지 비율로 처리함으로써, Cl^- 형태로 재생시키며 : 농도 50 내지 150g/ℓ의 HCl 용액으로, 약 20℃의 온도에서 2 내지 4ℓ/kg 의 용액/수지비율로 처리함으로써 재생을 완료시키고;

-중성이 될때까지 탈염수로 세척하고;

-수지를, 농도 80 내지 100g/ℓ의 약염기(일반적으로 NH_3)로 약 20℃의 온도에서 4 내지 8ℓ/kg의 용액/수지 비율로, 용출액으로부터 할라이드가 사라질때까지 처리함으로써, OH^- 형태로 재생시키고;

-중성이 될때까지 탈염수로 세척하고;

-수지로부터 물을 제거하기 위해, 3 내지 6ℓ/kg의 비율로 아세톤, 또는 물을 제거할 수 있는 기타 용매로 세척하고;

-6 내지 8시간동안 50 내지 60℃의 온도로 진공하에서 중량이 변하지 않을 때까지 건조시키고 :

-수지를, 처음 부피의 4배까지 팽윤시키기 위해, 주위 온도에서 8 내지 12시간동안, 2 내지 4ℓ/kg의 디옥산/수지 비율로 무수 디옥산(또는 또 하나의 동량의 유기용매)중에서 보존한다.

그다음, 예비 처리된 아미노수지를, 할로페닐보록신 또는 할로 알킬페닐보록신(Ⅲ), 바람직하게는 브로모톨릴보록신과 반응시켜 축합시킴으로써, 붕소수지(Ⅰ)을 수득할 수 있다.

반응은, 유기매질과 수지를 바람직하게는 5 내지 50ℓ/kg의 비율로 사용하여, 디옥산, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드와 같은 유기 매질 중에서 수행하며; 할로알킬페닐보록신에 대한 수지의 중량비는, 바람직하게는 0.5 내지 1.5이고; 반응은 아미노기를 위한 알킬화 촉매로서 작용하는 알칼리성 요오드화물, 일반적으로 NaI 또는 KI의 존재하에서 수행하는데, 요오드화 알킬에 대한 수지의 중량비는 1.2 내지 10이 바람직하다.

반응은, 적당한 교반하에서 바람직하게는 25° 내지 55℃의 온도로 10 내지 30시간 동안 수행한다.

반응의 종료시, 수지는, 진공하에서 여과시키고 여러 연속 펄프화(pulping) 조작 및 재여과를 수행함으로써 충분히 세척한다. 일반적으로, 먼저 3 내지 5ℓ/kg의 디옥산/수지 비율로 디옥산을 사용한 다음, 4 내지 6ℓ/kg의 혼합물/수지 비율로 2/1 디옥산/0.1N HCl 혼합물을 사용하고 마지막으로 0.1N HCl을 사용하여, 수지를 펄프로 만든다.

첫번째로부터 두번째 그리고 세번째의 세척을 거치는 동안, 수지는 점진적으로 팽윤되며, 이로써, 수지는, 점진적으로 여과성이 증가하게 된다. 연속 세척의 결과로, 담황색 수지가, 완전히 친수성의 단단한 구슬 형태로 수득된다.

이때에, 수지를, 농도 20 내지 60g/ℓ의 NaOH 용액으로, 주위 온도에서 2 내지 4ℓ/kg의 용액/수지 비율로 처리함으로써 재생시킨 다음, 중성이 될때까지 탈염수로 처리한다.

상술된 방법으로 수득된 붕소수지는, 일반식(Ⅰ)의 수지에 대해 지금까지 설명한 특성을 가진다.

특히, 이들 수지는, 기타 탄수화물과의 혼합물로 락투로오즈를 함유하는 용액으로 부터 락투로오즈를 흡수함에 있어서 고도의 선택도를 나타냈다.

신규의 붕소 수지의 제조에 관한 특정 실시예가 단지 설명을 위해 후술되어 있으며, 이것으로 본 발명의 영역을 제한하지는 않는다.

실시예

a) 폴리아크릴계 매트릭스의 제조

폴리비닐 알코올의 0.2% 수용액 250ml중의 메틸 아크릴레이트 50g, 1,4-디비닐벤젠 2g, 1,4-에틸비닐벤젠 1g 및 과산화 벤조일 1g으로 이루어진 혼합물을, 기계적 교반기, 온도계 및 냉각기가 장치된 500ml플라스크에 투입한다.

50℃에서 20분동안 가열한 다음 적당한 교반하에 80℃에서 밤새 가열한다. 형성된 생성물을 여과하여, 물, 알코올 및 에틸 에테르로 세척하고, 50℃의 진공 오븐 속에서 5시간 동안 건조시킨다.

하기와 같은 특성을 가진 공중합체 47g을 수득한다 :

-가교 결합 퍼센트 : 4%,

-평균 기공 지름 : 1100Å,

-비표면적 : 10㎡/g,

-입자크기(90%) : 0.2 내지 0.4mm.

b) 아미노 수지의 제조

단계(a)의 공중합체를, 200ml의 디메틸포름아미드 중에서 4시간 동안 팽윤시킨다음 교반기, 온독계 및 염화 칼슘 튜브를 가진 냉각기가 장치된 500ml 플라스크내에 가한다. 디메틸에틸렌디아민 45g 및 K_2CO_3 0.5g을 촉매로서 첨가한다.

혼합물을, 교반시키면서 75℃에서 밤새 보존한 다음, 냉각시켜, 여과시키고, 침전을, 디메틸 포름아

미드, 물 , 4% NaOH로 각각 세척한 다음, 물로 중성이 될때까지 세척하고, 마지막으로 알콜올로 세척한 후, 60℃에서 4시간 동안 진공 오븐 속에서 건조시킨다. 하기와 같은 특성을 가진 아미노 수지 45g을 수득한다 :

-무수수지 N $(CH_3)_2$6 : meq/g,

-평균 기공 지름 : 1000Å,

-비표면적 : 12㎡/g,

-입자크기(80%) : 0.2 내지 0.4mm.

c) 붕소 수지의 제조

단계(b)로부터 나온 아크릴로-아미노 수지 45g으로, 하기와 같은 연속 조작을 수행한다 :

-수지를, 20℃의 온도에서 60분 동안 농도 100g/ℓ의 NaCl 용액 130ml로 처리함으로써, Cl^- gu형태로 재생시키며 : 20℃의 온도에서 40분 동안 10% HCl 용액 150ml로 처리함으로써 재생을 완료시키고;

-수지를, 중성이 될대까지 탈염수로 세척하고;

-수지를, 20℃의 온도에서 90분동안 농도 40g/ℓ의 NH_3 용액 200ml로 처리함으로써 OH^- 형태로 재생시키고;

-수지를, 중성이 될때까지 탈염수로 세척하고;

-이를 아세톤으로 세척한 다음 55℃에서 8시간 동안 진공하에 가열 함으로써 건조시키고 :

-디옥산 200ml를 수지에 첨가한 다음 주위 온도에서 24시간 동안 수지를 디옥산하에 보존한다.

160ml에 상당하는, 이러한 방법으로 예비 처리된 수지 40g을, 환류냉각기, $CaCl_2$ 튜브, 온도계 및 기계적 교반가기 장치된 유리 플라스크 내에 투입한다. 그다음, 디옥산 1200ml, 브로모톨릴보록신 43.2g 및 KI21.8g을 첨가한다. 혼합물을 적당히 교반시켜, 50℃까지 가열하고 이러한 조건하에 24시간 동안 보존한다.

반응의 종료시, 혼합물을 부크너(Buchner) 깔대기를 통해 여과시킨 다음 3연속 펄프화 및 재여과 조작에 의해 세척하는데, 첫번째 펄프화는 디옥산 500ml중에서, 그다음 두번째 펄프화는 부피비 2/1의 디옥산/0.1NHCl 혼합물 400ml중에서, 그다음 세번째 펄프화는 0.1N HCl 300ml중에서 수행한다.

200ml의 부피를 가진 수지 53g을 수득한다. 수지는, 일정량이 엷은 갈색인 담황색 구슬이고 하기와 같은 특성을 가진다.

-관능화도 : 무수수지 그램당 B의 4.5밀리당량,

-B함량 : 5%,

-$N(CH_3)_2$: 7meq/g,

-가교 결합 퍼센트 : 4%,

-비표면적 : 20㎡/g,

-겉보기 밀도 : 0.7g/ml,

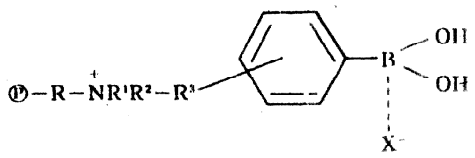
-실제밀도 : 1.3g/ml,

-입자크기(75%) : 0.2 내지 0.4mm.

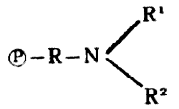
(57) 청구의 범위

청구항 1

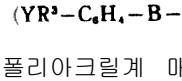
하기 일반식(II)의 아미노 수지를 적당히 예비 처리한 다음, 촉매로서 알칼리성 요오드 화물의 존재하에 25°내지 55℃의 유기 매질중에서, 하기 일반식(III)의 페닐보록신과 축합시키고, 생성된 X가 할로겐인하기 일반식(I)의 수지를, 알칼리성 수산화물 수용액으로 처리함으로써, 상응하는 X가 OH인 수지로 전환시킬 수 있음을 특징으로 하여, 하기 일반식(I)의 붕소 수지를 제조하는 방법.



(I)



(II)



(III)

상기식에서, ⓟ는 폴리아크릴계 매트릭스이고; R 및 R^3 는 동일하거나 상이할 수 있으며, $-(CH_2)_n-$ (여기서 n은 0 내지 5이다)이고 : R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 내지 C_5 알킬이고 : X^-는 OH 및 할라이드 중에서 선택된 음이온이며 : Y는 할로겐이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 페닐보록신(III)과 축합시키기전에, 일반식(II)의 아미노 수지를, Cl^- 형태로 재생시켜, 탈염수로 세척한 다음, OH^- 형태로 재생시켜, 탈염수로 세척하고, 물을 제거할 수 있는 유기 용매로 세척하여, 건조시킨 다음 유기 용매로 팽윤시키는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 아미노수지(II)및 페닐보록신(III)를 위한 유기 축합 매질을, 디메틸 포름아미드, 디옥산 및 디메틸아세트아미드 중에서 선택하고, 유기매질과 수지의 비율이 5 내지 50ℓ/kg인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 아미노수지(II)와 페닐보록신(III)을 0.5 내지 1.5의 중량비로 반응시키는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 알칼리성 요오드화물에 대한 아미노 수지(II)의 중량비가 1.2 내지 10인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, X가 할로겐인 수지(I)을 X가 OH인 수지(I)로 전환시키는 반응을, 농도 20 내지 60g/ℓ의 NaOH 수용액으로 처리함으로써 수행하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 페닐보록신이 브로모톨릴보록신이 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, B함량이 1 내지 8%이고, 관능화도가 수지 그램당 B의 1 내지 8meq이며, $-NR^1R^2$ 기가 수지 그램당 2 내지 9meq인 방법.