



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0105939
 (43) 공개일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 309/24 (2006.01) C07C 309/32 (2006.01)
 C07C 309/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C07C 309/24 (2013.01)
 C07C 309/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0029353
 (22) 출원일자 2016년03월11일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 카이로켄
 대전광역시 유성구 유성대로 1646, 한남대 사이언스파크 (전민동)

(72) 발명자
이호성
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포아파트)506-603

송정호
 세종특별자치시 도움3로 160 (종촌동, 가재마을 4단지)410-2003
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **테레프탈릴리덴 디캬피 설펜산염의 산성화방법**

(57) 요약

본 발명은 테레프탈릴리덴 디캬피 설펜산염을 산성화하여 테레프탈릴리덴 디캬피 설펜산으로 전환하는 방법을 제공하는 것으로, 구체적으로 양이온교환수지 존재 하에 테레프탈릴리덴 디캬피 설펜산염을 테레프탈릴리덴 디캬피 설펜산으로 전환하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 전환방법은 간단한 공정으로 전환율이 높은 매우 효과적인 방법이다.

(52) CPC특허분류
C07C 309/44 (2013.01)

(72) 발명자
김호철

세종특별자치시 마음로 151 (고운동, 가락마을 9단지) 907-303

한상철

충청남도 공주시 신금1길 72 (신관동, 새뜰현대3차아파트)301-206

김의균

서울특별시 서초구 태봉로2길 65 (우면동, 서초네이처힐4단지)405-703

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A013700140

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 경제협력권산업육성사업(지역주도형 R&D)

연구과제명 수용성 유기자외선차단제 소재 및 소재적용 수분산물과 이를 적용한 제품개발

기여율 1/1

주관기관 (주)카이로켄

연구기간 2015.12.01 ~ 2016.09.30

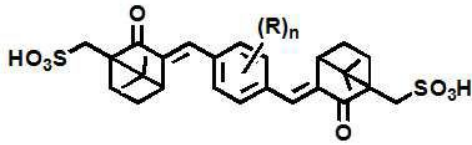
명세서

청구범위

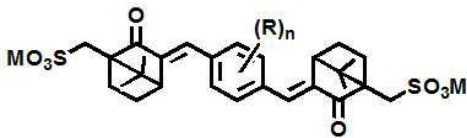
청구항 1

양이온교환수지 존재 하에 하기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염을 하기 화학식 1로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산으로 전환하는 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1 및 2에서,

M은 알칼리 금속 또는 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ 이며, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이며;

R은 (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시이며;

n은 0 또는 1 내지 4의 정수이며, n이 2이상인 경우 R은 서로 상이하거나 동일할 수 있다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

M은 Na이며, n은 0인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양이온교환수지는 H형 양이온교환수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 양이온교환수지는 디비닐벤젠으로 가교결합된 설펜화 스타이렌계 수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 양이온교환수지는 이온교환용량이 1 내지 3meq/ml인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 방법은 상기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염을 물에 녹인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염 수용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염의 산성화방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 양이온교환수지 존재 하에 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산으로 전환하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자외선에는 자외선A(320-400nm)와 자외선B(290-320 nm)가 있으며, 자외선에서 90% 이상을 자외선A가 차지한다. 햇빛의 노출이 잦은 여름철에 자외선B는 홍반, 경미한 화상 등을 일으키는 주범으로 잘 알려져 있는 반면 자외선A는 피부 속까지 침투해 세포에 영향을 주어 광노화, 피부 알레르기, 심한 경우 피부암 등을 일으키는 자외선으로 알려져 있다. 따라서 자외선A는 계절에 상관없이 피부에 영향을 주기 때문에 더욱 각별한 관리가 필요하다.

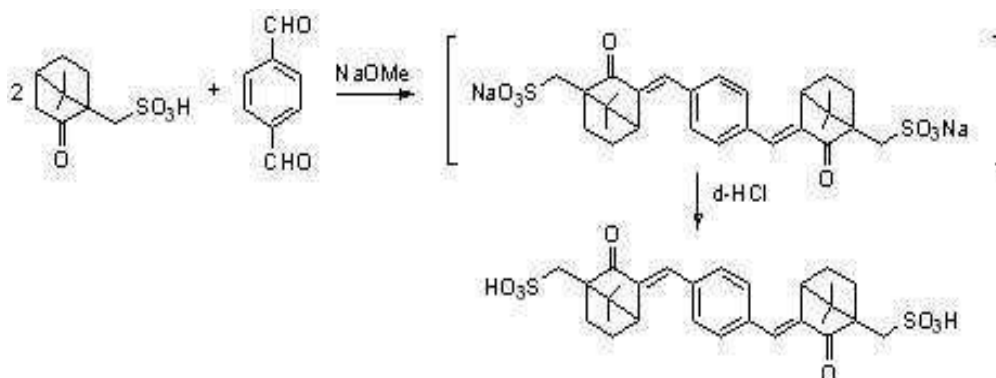
[0003] 현재 유통되고 있는 유기자외선차단제용 소재들은 거의 모두 지용성으로서 물에 대한 용해도가 없다. 따라서 현재 유통되고 있는 유기자외선차단제용 소재들을 이용하여 제조된 화장품들은 대부분 피부에 발랐을 때 사용감이 좋지 않은 단점을 가진다. 또한 무기자외선차단제는 발림성이 더욱 좋지 않아 발랐을 때 피부가 두꺼워지는 것을 느낄 정도로 사용감이 나쁘다.

[0004] 한편 미국특허공보 제4,585,597호와 제5,698,595호에 알려져 있는 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산은 자외선A로부터 피부를 보호하여 피부노화를 방지할 수 있으며, 물에 대한 용해도가 높아 이를 포함하는 화장품은 발림성이 좋아 사용감이 좋은 제품을 제조할 수 있고, 세척이 용이하여 순수한 피부를 유지하는데 도움이 된다.

[0005] 나아가 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산은 다양한 제형으로도 제조가 가능한 수용성 유기자외선차단제용 소재로서 33% 수용액으로 유통되고 있으며 식약청에도 33% 수용액으로 등록되어 있다.

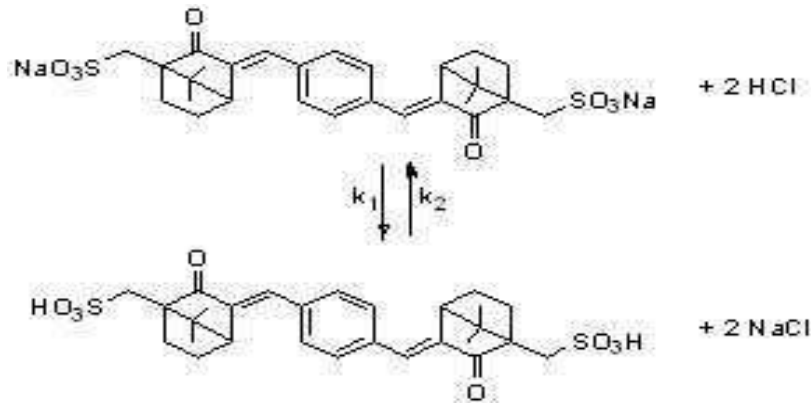
[0006] 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산의 제조방법은 미국특허공보 제4,585,597호와 제4,588,839호에 알려져 있는데 아래 반응식 1과 같이 염기 존재 하에 2몰의 10-dl-캬퍼설펜산과 1몰의 테레프탈알데하이드를 축합반응시켜 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 얻고 이를 염산을 이용해 산성화하여 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산을 얻는 것으로 알려져 있다.

[0007] [반응식 1]



[0008]
[0009] 그러나 이러한 산성화반응은 아래의 반응식 2와 같은 평형반응에 해당된다.

[0010] [반응식 2]



[0011]

[0012] 따라서 과량의 산을 사용해야 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염의 산성화가 이루어질 수 있는데 이는 제조원가 상승의 요인이 되며 과량으로 사용한 산을 제거하기 위한 별도의 공정이 필요하게 된다. 또한 물에 잘 녹는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염으로부터 부산물로 생성되는 NaCl과 같이 물에 잘 녹는 염을 제거하기 위한 또 다른 공정이 더 필요하게 된다.

[0013] 더구나 실질적으로 과량의 산을 사용하더라도 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염으로의 산성화반응이 완결되지 않았다. 다시 말해 일반 무기산이나 유기산을 사용하는 기존의 방법으로는 산성화반응 공정도 복잡하며, 경제적으로 비효율적일 뿐만 아니라 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염의 수율 또한 매우 낮았다.

[0014] 따라서 반응공정이 간단하고 효율적인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염의 산성화방법에 대한 연구가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 미국특허공보 제4,585,597호
- (특허문헌 0002) 미국특허공보 제5,698,595호
- (특허문헌 0003) 미국특허공보 제4,588,839호

발명의 내용

해결하려는 과제

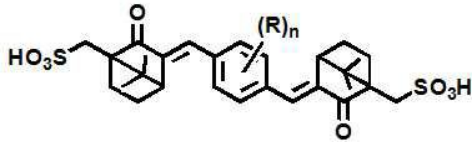
[0016] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염의 산성화반응을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

[0017] 따라서 본 발명은 간단한 공정으로 수율 및 순도가 높고 매우 경제적인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염(terephthalylidene dicamphor sulfonic acid salt)을 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산(terephthalylidene dicamphor sulfonic acid)으로 전환하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

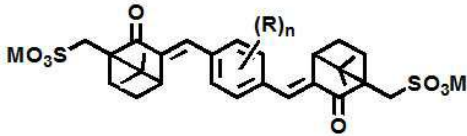
[0018] 본 발명은 종래와 달리 간단한 공정으로 수율 및 순도를 높인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염을 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산으로 전환하는 방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 전환방법은 양이온교환수지 존재 하에 하기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산염을 하기 화학식 1로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설포산으로 전환하는 것을 특징으로 한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0024] M은 알칼리 금속 또는 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ 이며, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이며;

[0025] R은 (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시이며;

[0026] n은 0 또는 1 내지 4의 정수이며, n이 2이상인 경우 R은 서로 상이하거나 동일할 수 있다.]

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2에서 M은 Na이며, n은 0일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온교환수지는 H형 양이온교환수지일 수 있으며, 디비닐벤젠으로 가교결합된 설포화 스타이렌계 수지일 수 있고, 이온교환용량이 1 내지 3meq/ml일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 전환방법은 상기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염을 물에 녹인 테르프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염 수용액일 수 있으며, 테르프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염 수용액은 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염 100중량부에 대해 500 내지 1000중량부의 물을 사용하여 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 전환방법은 양이온교환수지 존재 하에서 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염을 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산으로 전환함으로써 적은 양의 양이온교환수지의 존재 하에서도 전환율이 매우 높아 거의 전량이 산성화가 일어나며, 생성된 염의 제거가 매우 용이하다.

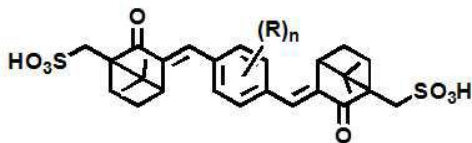
[0031] 또한 본 발명의 전환방법은 수용액상태로 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산이 얻어지므로 용이하게 33%의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산 수용액을 얻을 수 있어 별도의 공정없이 곧바로 유통될 수 있는 제품으로 제조가 가능하다.

[0032] 또한 본 발명의 전환방법은 거의 전량이 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산으로 전환될 뿐만 아니라 사용된 양이온교환수지 또한 회수하여 재사용이 가능해 매우 경제적이고 효율적인 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

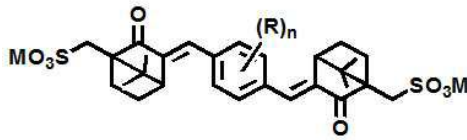
[0033] 본 발명은 양이온교환수지 존재 하에서 하기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산염을 하기 화학식 1로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설포산으로 전환하는 방법을 제공한다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [상기 화학식 1 및 2에서,

[0039] M은 알칼리 금속 또는 $N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)$ 이며, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C7)알킬이며;

[0040] R은 (C1-C7)알킬 또는 (C1-C7)알콕시이며;

[0041] n은 0 또는 1 내지 4의 정수이며, n이 2이상인 경우 R은 서로 상이하거나 동일할 수 있다.]

[0042] 본 발명의 전환방법은 종래의 방법인 무기산 또는 유기산을 사용하지 않고 양이온교환수지를 사용함으로써 거의 전량을 전환할 수 있으며, 종래의 방법인 무기산 또는 유기산을 사용하는 방법에 대비해 적은 양의 양이온교환수지를 사용하여도 전환율이 높아 매우 경제적인 방법이다.

[0043] 또한 부산물로 생성되는 염을 용이하게 제거하여 염을 제거하기 위한 별도의 공정이 필요하지 않다.

[0044] 종래의 알려진 무기산이나 유기산을 사용하여 전환하는 방법은 공통적으로 과량의 산을 제거해야 하는 문제와 부산물로 생성되는 각각의 산에 대응하는 염을 제거해야 하는 문제점들이 있었다. 또한 이때 사용되는 산의 종류에 따라 산성화 정도가 달라질 수 있어 일반적인 산을 사용하는 종래의 방법으로는 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산의 함량이 크게 떨어진다.

[0045] 반면 본 발명의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 산성화하여 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산으로 전환방법은 양이온교환수지를 사용함으로써 과량의 산을 사용하지 않아도 되며, 염을 제거하기 위한 별도의 공정이 필요치 않고, 수용액상태로 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산이 얻어지므로 33%의 농도만 맞추면 곧바로 유통될 수 있는 제품으로 제조될 수 있다.

[0046] 구체적인 일 실시예를 들어 설명하면 먼저 양이온교환수지를 컬럼에 채운 후, 물에 녹인 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 통과시키면 일반적인 무기산이나 유기산의 사용량보다 훨씬 적은 당량비에 해당하는 양이온교환수지만을 사용하여도 산성화가 거의 전량 일어난다. 또한 부산물로 생성되는 염이 쉽게 제거되고, 수용액상태로 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산이 얻어지므로 33%의 농도만 맞추면 곧바로 유통될 수 있는 제품이 제조된다.

[0047] 따라서 본 발명의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산으로의 전환방법은 공정이 매우 간단하면서도 전환율과 순도가 높아 매우 효율적인 방법이다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온교환수지를 이용하여 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산으로의 전환방법은 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염 수용액에 양이온교환수지를 첨가하여 산성화시킬 수 있으나, 수율을 높이고 공정을 단순화시켜 경제적인 측면에서 바람직하게는 양이온교환수지를 컬럼에 채운 후 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염 수용액을 통과시키는 방법으로 산성화시킬 수 있다.

[0049] 본 발명에 기재된 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물은 각각의 이중결합에 대해서 시스-트랜스(cis-trans)형태의 이성질체 등을 모두 포함하는 물론이며, 본 발명에 기재된 「알킬」 및 「알콕시」는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하며, 1 내지 7개의 탄소원자 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 탄소원자를 갖는다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 M인 알칼리금속은 당업자가 인식하는 범위의 알칼리금속이라면 모두 가능하며, 일례로 Li, Na, K 등을 들 수 있으며, 반응효율 측면에서 바람직하게 Na일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 R은 (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알콕시일 수 있고, 바람직하게는 (C1-C5)알킬일 수 있으며, 페닐렌에 치환기가 존재하지 않은 경우에 해당하는 n은 0일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온교환수지는 망상 구조의 기초 고분자 모체에 교환기로서 설펜산기(-SO₃H) 또는 카르복실기(-COOH) 등을 결합시킨 것으로서, Ca²⁺, Na⁺, H⁺등과 같은 양이온을 교환하는 것으로, 강산성 양이온교환수지 또는 약산성 양이온교환수지일 수 있으며, 바람직하게는 H⁺의 양이온을 교환할 수 있는 H형 양이온교

환수지일 수 있다.

- [0053] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온교환수지는 모체로 디비닐벤젠과 스타이렌 또는 디비닐벤젠과 아크릴레이트의 공중합체이거나 테트라플루오로에틸렌 고분자일 수 있으며, 교환기는 설펜산이나 카복실산일 수 있으며, 바람직하게는 설펜산일 수 있고, 반응효율측면에서 보다 바람직하게는 디비닐벤젠으로 가교결합된 설펜화 스타이렌계 수지일 수 있다.
- [0054] 바람직하게는 본 발명의 일 실시예에 따른 양이온교환수지는 H형 양이온교환수지로 디비닐벤젠으로 가교결합된 설펜화 스타이렌계 수지이며, 이온교환용량이 1 meq/ml 이상, 바람직하게는 1 내지 3meq/ml, 보다 바람직하게는 1.5 내지 3meq/ml일 수 있다.
- [0055] 본 발명에 기재된 이온교환용량은 교환될 수 있는 이온의 수 당량으로 측정되며 중합체 부피(체적당 이온교환용량(Volume Capacity))로 표현될 수 있으며, 바람직하게 젖은 베드(wetted bed, wetted polymer) 팽윤체적당 교환용량의 밀리당량을 의미한다.
- [0056] 구체적으로 양이온교환수지를 컬럼에 채워 사용할 경우 양이온교환수지는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염의 중량에 대해 2 내지 6배의 부피비, 혹은 1 내지 3배의 당량에 해당하는 양을 채워서 사용할 수 있으며, 묽은 염산을 이용하여 재생하여 반복 사용할 수 있다. 컬럼의 용출속도는 컬럼에 채워진 양이온교환수지의 부피에 대하여 시간당 0.2 내지 2배의 반응액을 통과시킬 수 있다.
- [0057] 컬럼에서 용출되어 나오는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산 수용액을 모두 농축하여 목적화합물인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산을 갈색의 고체형태로 얻을 수 있다. 또한 용출되어 나오는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산 수용액 중의 일부의 물을 증류제거하고, 0.1몰 수산화칼륨으로 정량하여 33%의 수용액으로 제조하여 곧바로 시판될 수 있는 제품으로 제조할 수 있다.
- [0058] 바람직하게는 본 발명의 전환방법은 상기 화학식 2로 표시되는 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염을 물에 녹인 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염 수용액을 사용할 수 있으며, 상기 수용액은 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산염 100 중량부에 대해 500 내지 1000중량부, 바람직하게는 700 내지 1000의 물을 사용하여 제조된 것일 수 있다.
- [0059] 이하 본 발명을 다음의 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 다음의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0060] [실시예 1] 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산의 제조
- [0061] 12g(20mmol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜네이트를 100ml의 물에 녹인 후, 200ml(1.8meq/ml)의 양이온교환수지인 트리라이트 에스씨알-비-에이치형(TRILITE SCR-BH ; 삼양사제품)을 첨가하고 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 여과하여 수지를 제거하고 50ml의 물로 씻었다. 물을 감압증류하여 제거하고, 생성된 고체를 감압하여 건조하여 10.4g(수율=93.4%)의 목적화합물인 갈색의 고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산을 얻었다.
- [0062] 이 고체 1g을 정밀하게 달아 물 50ml에 넣어 녹이고 0.1몰 수산화칼륨으로 적정한다.(지시약 : 페놀프탈레인 시액 1ml). 같은 방법으로 공시험하여 보정하면 산성화된 고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산 함량은 89.7%이었다.
- [0063] [실시예 2] 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산의 제조
- [0064] 12.7g의 디포타슘 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜네이트를 이용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하여 10.5g의 목적화합물인 갈색고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산을 얻었다. 이 고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산 함량은 89.6%이었다.
- [0065] [실시예 3] 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산의 제조
- [0066] 11.9g의 디암모늄 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜네이트를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 10.4g의 목적화합물인 갈색고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산을 얻었다. 이 고체의 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산 함량은 89.5%이었다.
- [0067] [실시예 4] 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜산의 제조
- [0068] 20L(1.8meq/ml)의 양이온교환수지인 트리라이트 에스씨알-비-에이치형(TRILITE SCR-BH ; 삼양사제품)을 컬럼에 채웠다. 4kg(6.6mol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캄퍼 설펜네이트를 28L의 물에 녹인 것을 9L/hr의 속도로 용출시켰다. 16L의 물로 씻은 후에 얻은 반응액에서 물을 감압증류 제거하고, 생성된 고체를 감압하고 건조하여

3.6kg(수율=97%)의 목적화합물인 갈색고체의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산을 얻었다.

- [0069] 이 고체 1g을 정밀하게 달아 물 50ml에 넣어 녹이고 0.1몰 수산화칼륨액으로 적정하였다.(지시약 : 페놀프탈레인시액 1ml). 같은 방법으로 공시험하여 보정하면 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 함량은 99.9%이었다.
- [0070] $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}) \delta$ (ppm) : 0.83(s, 6H), 1.18(s, 6H), 1.61(m, 2H), 1.71(m, 2H), 2.32(m, 2H), 2.73(m, 2H), 2.98(d, 2H), 3.18(m, 2H), 3.48(d, 2H), 7.22(s, 2H), 7.59(s, 4H)
- [0071] [실시예 5] 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 33% 수용액의 제조
- [0072] 실시예 4와 같이 실시한 후에 얻어진 생성액에서 물을 3분의 2만을 제거하여 10.7kg의 갈색 수용액을 얻었다. 실시예 4와 같이 정량하여 함량을 확인하여 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 33% 수용액을 얻었다.
- [0073]
- [0074] [비교예 1] 염산을 이용한 산성화
- [0075] 12g(20mmol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜네이트를 30ml의 물과 30ml의 진한염산(360mmol)에 녹였다. 1시간 동안 환류한 후에 농축하고 냉각하여 생성된 고체를 여과하였다. 6N-염산으로 씻고, 80℃에서 감압하여 건조하고, 100℃에서 감압 건조하여 7.02g의 고체를 얻었다.
- [0076] 이 고체 1g을 정밀하게 달아 물 50ml에 넣어 녹이고 0.1몰 수산화칼륨액으로 적정하였다.(지시약 : 페놀프탈레인시액 1ml). 같은 방법으로 공시험하여 보정하면 염산으로 산성화한 고체의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 함량은 33.6%이었다.
- [0077] [비교예 2] 메탄설포닉산을 이용한 산성화
- [0078] 6.06g(10mmol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜네이트를 50ml의 물에 녹인 후, 17.29g(180mmol)의 메탄설포닉산을 첨가하고 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응액을 농축하고 톨루엔 100ml를 이용하여 딥-스타킹지를 이용해 수분을 완전히 제거하였다. 냉각하여 생성된 고체를 여과하고 톨루엔으로 씻고 80℃에서 감압하여 건조하고, 100℃에서 감압 건조하여 7.68g의 고체를 얻었다.
- [0079] 소듐 메탄설포네이트가 포함되어 있는 것을 감안하여 비교예 1과 같이 정량하면 메탄설포닉산으로 산성화한 고체의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 함량은 약 22.5%이었다.
- [0080] [비교예 3] 트리플루오로아세트산을 이용한 산성화
- [0081] 6.06g(10mmol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜네이트를 50ml의 물에 녹인 후, 20.52g(180mmol)의 트리플루오로아세트산을 첨가한 것을 제외하고는 비교예 2과 동일하게 실시하여 5.91g의 고체를 얻었다.
- [0082] 소듐 트리플루오로아세테이트가 포함되어 있는 것을 감안하여 비교예 1과 같이 정량하면 트리플루오로아세트산으로 산성화한 고체의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 함량은 약 7.5%이었다.
- [0083] [비교예 4] 황산을 이용한 산성화
- [0084] 6.06g(10mmol)의 디소듐 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜네이트를 50ml의 물에 녹인 후, 8.82g(90mmol)의 황산을 첨가한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 6.44g의 고체를 얻었다.
- [0085] 소듐 설펜네이트가 포함되어 있는 것을 감안하여 비교예 1과 같이 정량하면 황산으로 산성화한 고체의 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산 함량은 약 19.7%이었다.
- [0086] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산의 전환율이 비교예 1과 대비하여 매우 높은 것을 알 수 있으며, 나아가 실시예 1 내지 4는 별도의 염을 제거하는 공정이 필요치 않아 공정이 보다 간단하고, 순도도 높다.
- [0087] 또한 비교예 2 내지 4는 전환율도 낮을 뿐만 아니라 각각의 유기산과 무기산에 해당하는 염이 포함된 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산이 얻어져 순도가 낮고 이를 제거하기위한 별도의 공정이 필요함을 알 수 있다.
- [0088] 결론적으로 본 발명의 양이온교환수지 존재 하에 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산염을 테레프탈릴리덴 디캬퍼 설펜산으로의 전환방법은 종래의 방법에 대비하여 높은 전환율 및 순도를 가지는 방법일 뿐만 아니라 전환공정이 간단하여 경제적이고 효율적인 방법임을 알 수 있다.