(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07C 51/50

(45) 공고일자 2005년08월22일
(11) 등록번호 10-0509312
(24) 등록일자 2005년08월11일

(21) 출원번호 10-1999-7007230
(22) 출원일자 1999년08월11일
번역문 제출일자 1999년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/000703
국제출원일자 1998년02월09일
(65) 공개번호 10-2000-0070964
(43) 공개일자 2000년11월25일
(87) 국제공개번호 WO 1998/35929
국제공개일자 1998년08월20일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 카자흐스탄, 리투아니아, 라트비아, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터어키, 우크라이나, 미국, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 19705329.7 1997년02월12일 독일(DE)

(73) 특허권자
바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자
라울스,맛티아스
독일데-67117림부르게르호프플로스바흐스트라쎄2

바우만,디터
독일데-67227프란켄탈플라타넨스트라쎄4

비슈투바,헤르만
독일데-68259만하임무다우어링227

옷토,베른하르트
독일데-67117림부르게르호프알베르트-슈바이처-스트라쎄1

(74) 대리인
주성민
김영

심사관 : 문선흡

(54) 디카르복실산 결정

요약

본 발명은 결정화 전 또는 동안에 몰 질량이 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 1종 이상의 유기 디카르복실산을 함유하는 용액에 첨가하는 것을 포함하여, 상기 용액으로부터 디카르복실산 결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

색인어

음이온계 고분자 전해질, 유기 디카르복실산, 디카르복실산 결정.

명세서

본 발명은 디카르복실산 결정, 특히 자유롭게 유동하며 저장가능한 디카르복실산 결정의 제조 방법, 및 자유롭게 유동하며 저장가능한 디카르복실산 결정에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 디카르복실산 결정 제조에 사용하기 위한 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질의 용도에 관한 것이다.

결정성 디카르복실산 중에서 특히 아디프산은 화학적 합성에서, 예를 들면 중합체, 특히 폴리아미드 제조를 위해 광범위하게 사용된다. 가공 및 조작을 용이하게 하기 위해, 디카르복실산을 통상적으로 결정 분말(결정)로 전환시킨다. 그러나, 이들 결정은 예를 들면, 취급 동안 분진 형성을 감소 또는 배제시키기 위해, 평균 크기 분포가 너무 작지 않아야 한다.

그러나, 그러한 다수의 결정을 장시간 저장할 때 이들 결정은 함께 점결(caking) 특성을 나타내어 보다 큰 미결정(crystallite)을 형성한다. 따라서, 큰 자루 또는 사일로(silo)와 같은 보다 큰 수송 및 저장 컨테이너는 종종, 점결된 결정을 분쇄시키기 위해 상당한 기계력을 소비하여서만 비울 수 있다. 상기 환경은 예를 들면, 아디프산을 사용할 때 불필요한 추가 시간 및 비용을 소비하도록 한다.

아디프산은 통상적으로, 접촉 면적이 크므로 각각의 접촉 면적들 사이에서 관심을 끄는 상호 작용 때문에, 인접 결정들 사이의 점착도가 양호할 수 있도록 하는 얇은 작은 잎(leaflet) 형태로 순수한 용액으로부터 결정화된다. 아디프산 결정은 예를 들면, 문헌[R.J. Davey 등, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (23), (1992) 3461-3466]에 기술되어 있다.

상기에 언급된 문헌에는 또한, 순수한 아디프산 결정의 표면이 필수적으로, {100} 방향으로 배향되며 거기에 배치된 친수성 카르복실기로부터 유도되는 결정면(crystallographic plane)에 의해 그의 물성이 결정된다는 것을 설명하고 있다. 상기 {100} 면 2개가 접촉하게 되는 경우, 이들 면은 수소 결합이 형성되어 함께 즉시 약하게 점착할 수 있다. 이어서, 보다 안정한 결정성 브릿지는 장시간 저장시 미소량의 물 존재 하에 결정들 사이에서 구성될 수 있다. 상기 결정성 브릿지 형성의 원인은 상기에 기술된 결정의 점결때문이다.

아디프산 결정의 또다른 단점은 형성된 결정판이 매우 얇다는 사실에 기인할 수 있다. 얇은 결정판은 제조 또는 가공 동안 상당히 용이하게 파괴되기 때문에 통상적으로 불필요한 미분 함량을 생성시킨다. 한편, 이와 관련된 결정 크기 분포를 넓히는 것은 경험상 종종, 유동 거동의 열화와 관련있는 것으로 사려되며, 또다른 한편으로는 미분 함량이 가공 동안에 분진을 형성시켜 제품에 손실을 줄 수 있기 때문에 필요한 경우에는 안전한 작업을 위해 힘든 절차를 수행해야 한다.

점결 방법을 억제시킬 다수의 물리적 및 화학적 방법이 선행 기술에 기술되어 있다. 따라서, 예를 들면 아디프산을 제품 사일로에 저장할 때, 소량의 건조 가스를 사일로를 통해 연속적으로 통과시킨다. 상기 가스 스트림이 항상 존재하는 미량의 수분을 실질적으로 제거하기 때문에, 입간(intercrystalline) 브릿지는 필수적으로 형성되지 않으므로, 점결을 실질적으로 방지할 수 있다. 그러나, 상기 방법의 단점은 이 방법을 수송 컨테이너에만 겨우 적용할 수 있고 특히, 큰 자루에는 적용할 수 없다는 것이다.

강력한 입간 점착도를 억제하기 위한 또다른 방법은 결정을 소수성 성분으로 피복시키는 것이다. 따라서 예를 들면, DE-A 1,618,796은 소수성 아디프산 결정 표면에 모노카르복실산을 도포함으로써 입간 브릿지 형성을 방지할 수 있는 몇몇 가능한 방식을 기술하고 있다. 이 방법의 단점은 20 내지 100 ppm의 지방산을 아디프산에 첨가해야 하며, 이들이 제품 내에 잔존하므로 고순도가 요구되는 응용 분야에는 부적합하다는 것이다. 또한, 이 방법은 아디프산 제조시 추가의 공정 단계를 필요로 한다.

US-A 5,296,639는 결정 형태를 개질시켜 결정화 동안의 불순물 흡수를 감소시키는, 결정화 동안의 아디프산 정제 방법을 기술하고 있다. 상기 목적을 위해서는 또한, 예를 들면 카프로산, 또는 나트륨 도데실 술페이트, 나트륨 도데실술포네이트 또는 나트륨 도데실벤젠술포네이트와 같은 선택된 계면활성제를 첨가한다. 이 방법의 단점은 목적하는 효과를 달성하기 위해서는 첨가제를 전형적으로 100 ppm을 초과하여 3% 이하의 농도로 첨가해야 한다는 것이다. 이는 통상적으로 제품을 허용할 수 없을 정도로 오염시킨다. 계면활성제 사용시의 추가 단점은 시스템 중의 용매(통상적으로는 물)의 내부 재활용 때문에 사용량을 증가시키는 경우, 이들 계면활성제가 발포되어, 특이한 산업 공정에서의 사용이 통상적으로 곤란하게 되거나 또는 완전히 불가능하게 조차 된다는 것이다.

DE-OS 2 303 627은 결정화 전에 1종 이상의 수용성 고분자 전해질을 퍼옥시 염 함유 용액에 첨가하는 퍼옥시 염의 결정화에 관한 것이다. 상기 문헌은 폴리아크릴레이트의 첨가를 언급하지만, 분자량의 중요성에 관해서는 언급하지 않는다. 또한, 상기 문헌으로부터는 결정의 특별 등척성(isometry)을 기준하여, 낮은 잔류 습기 함량 및 탁월한 자유 유동성에 따라 크기 및 안정성이 충분한 디카르복실산 결정의 수득에는 소량의 고분자 전해질만으로도 충분하다는 것을 고려할 수 없다.
본 발명의 목적은 상기에 언급된 선행 기술의 단점을 갖지 않는 디카르복실산 결정의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 특별한 목적은 적합한 방법을 이용하여, 제품 사일로, 또는 큰 자루와 같은 수송 컨테이너에서의 장시간 저장시조차 유동 거동이 양호하며 자체의 유동성을 상실하지 않는 디카르복실산 결정을 제공하는 것이었다. 또한 본 발명의 목적은 제조, 취급 또는 수송 동안, 또는 가공 전 또는 그 동안 미분을 형성하는 경향을 크게 나타내지 않는 디카르복실산 결정을 제공하는 것이었다. 본 발명의 또다른 목적은 적합한 방법을 이용하여, 성분 또는 결정화제를 피복시킴으로써 제품 순도가 높아지고 실질적으로는 오염되지 않은 디카르복실산 결정을 제공하는 것이었다.

본 발명자들은 이들 목적이, 분자량이 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 결정화제로서 첨가하여 디카르복실산의 용액을 결정화시킴으로써 달성된다는 것을 밝혀내었다.

따라서, 본 발명은 결정화 전 또는 동안에 분자량이 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 1종 이상의 유기 디카르복실산을 함유하는 용액에 첨가함으로써 상기 용액으로부터 디카르복실산 결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본원의 모든 수치 데이터는 별다른 언급이 없는 한, 확인된 각 성분들의 중량에 대한 것이다. 본원에서 단순하게 사용되는 용어 "고분자 전해질"이란 항상, 사용되는 모든 결정화제, 즉 단일 고분자 전해질은 물론, 2종 이상의 고분자 전해질의 혼합물 둘다를 의미한다.

상기 방법으로 수득할 수 있는 디카르복실산 결정의 특징은 양호한 유동성, 점결되지 않는 장시간 저장가능성, 건조 단계 전의 적은 잔류 수분, 및 종래의 결정과 비교하여 명백하게 증가된 평균 결정 크기이다.

본 발명의 또다른 장점은 본 발명의 목적을 위해 정의된 바와 같은 고분자량 음이온계 고분자 전해질을 사용할 때, 저분자량 화합물을 결정화제로서 사용하는 경우와는 대조적으로 극저의 농도, 예를 들면 완전한 결정화 용액을 기준하여 수 ppm이라도, 종래의 방법, 협소한 결정 크기 분포, 및 따라서 적은 미분 함량과 비교할 때 평균 결정 크기가 증가된, 자유 유동성이고 저장가능한 결정의 목적하는 효과를 달성하기에 충분하다는 것이다.

본 발명의 목적을 위해 구상된 바와 같은 그러한 소량의 결정화제를 첨가할 때 종래의 단량체성 첨가제와는 대조적으로, 결정 중의 결정화제 잔량은 겨우 측정가능한 양 이하이어서 추가의 아디프산 가공성에 역효과를 주는 사소한 오염만을 초래한다. 통상적으로, 본 발명에 따른 방법의 적용시 결정 중의 결정화제 함량은 약 20 ppm 이하, 바람직하게는 약 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 약 5 ppm 이하이다.

또한, 저농도는 아디프산 결정화와 관련되는 공정 단계 및 필요한 경우, 이후의 가공 단계 동안 계면활성제에 의해 야기되는 발포체 형성과 같은 방해를 배제시킬 수 있다. 결정화제 첨가에 의해 평균 결정 크기는 50% 이하로 증가되며 목측 평가를 기준하여 결함이 보다 적은 결정 격자가 생성된다. 이들 효과에 의해 결정은 경도가 보다 커지며 연마에 대한 감수성이 작아진다(후속 공정 단계에서 미분 함량이 저하됨). 또한, 새로운 결정으로부터 물을 제거할 수 있는 능력이 개선되므로, 건조 단계(용이하게 된 건조화) 전의 결정의 수분 잔량은 보다 적다.

모든 유기 디카르복실산은 본 발명에 따른 방법에 사용하기 위한 디카르복실산으로서 적합하다. 이들은 특히, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 말레산, 푸마르산 및 기타 고급, 포화 또는 불포화, 분지형 또는 비분지형 디카르복실산이다. 디카르복실산은 또한, 히드록실기와 같은 기타 관능기, 또는 할로겐 원자와 같은 치환기를 함유할 수 있다.

아디프산의 사용은 본 발명에 따른 방법을 수행할 때 바람직한 양태를 나타낸다.

디카르복실산 결정을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에서는 분자량이 약 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을, 결정화시키려는 1종 이상의 디카르복실산을 함유하는 용액에 첨가한다. 고분자 전해질은 유리하게는 분자량이 약 20,000 내지 약 2,000,000이며, 약 100,000 내지 500,000의 분자량은 본 발명의 목적을 위해 바람직하다. 본 발명의 유리한 양태에서는 분자량이 약 200,000 내지 약 300,000인 고분자 전해질을 사용한다.

음이온계 고분자 전해질로서 적합한 것은 원칙적으로, 분자 중의 음이온기 수가 본 발명에 따른 효과를 달성하기에 충분한 임의의 거대 분자이다. 이들은 통상적으로, 분자의 말단에 부착되고(거나) 음이온계 고분자 전해질의 올리고머성 또는 중합성 골격 상의 측기로서 부착되는 음이온기이다.

용어 "음이온계" 또는 "음이온기"란 본 발명의 목적을 위해, 통상적으로 단백질의 제거에 의한 염기성 화합물의 첨가 후에만 음이온 형태로 전환되는 관능기는 물론, 적합한 대이온을 갖는 이미 음이온 형태인 관능기 둘다를 의미한다.

적합한 대이온의 예는 금속 양이온이다. 이들은 특히 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속의 양이온이다. 대이온으로서 유사하게 적합한 것은 예를 들면 산을 사용하는 양성자화에 의해 아미노 화합물로부터 수득할 수 있는 4급 암모늄 이온이다.

그러나, 본 발명의 목적을 위해 바람직하게 사용되는 음이온계 고분자 전해질은 음이온기가 산성, 즉 중화되지 않은 형태인 것들이다.

본 발명의 목적을 위해서는 수용액, 바람직하게는 물 자체 중에서 적어도 분산가능한 음이온계 고분자 전해질을 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 수용액으로부터의 결정화가 본 발명의 목적을 위해 바람직하기 때문이다. 그러나, 음이온계 고분자 전해질은 바람직하게는 수중에서 용해성이며, 여기에서 수중 용해성이란 음이온계 고분자 전해질의 분자 용액이 형성된다는 것을 의미한다. 음이온계 고분자 전해질의 수중 용해도는 적어도 실질적으로 음이온기에 의해 결정되기 때문에, 바람직하게 사용될 음이온계 고분자 전해질은 수중 용해성을 생성시키기에 충분한 다수의 음이온기를 갖는 것들이다.

그러나, 음이온기 수가 수중 용해성을 생성시키기에 불충분한 음이온계 고분자 전해질도 역시 사용할 수 있다. 그러나, 상기 유형의 음이온계 고분자 전해질은 이어서, 분자 내에 기타 친수성 단위, 예를 들면 폴리에테르 단위를 가져 수중 용해성을 생성시킨다.

본 발명의 목적을 위해서는 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을, 결정화시키려는 1종 이상의 디카르복실산을 함유하는 용액에 첨가한다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해서는 또한, 2종 이상의 상이한 음이온계 고분자 전해질의 혼합물을 결정화제로서 사용할 수 있다.

이 경우, 분자량이 상이한 음이온계 고분자 전해질의 혼합물도 역시 사용할 수 있다.

고분자 전해질은 통상적으로, 결정화시키려는 용액을 기준하여 약 0.01 ppm 이상의 양으로 첨가한다. 첨가량에 대해 합당한 상한치는 약 300 ppm이다. 또한, 본 발명에 따른 효과를 달성하기 위해 보다 다량을 첨가할 수 있지만, 이들 양은 통상적으로 결정을 개선시키지 않는다.

따라서, 본 발명에 따른 방법에서 사용된 용액은 결정화시키려는 디카르복실산에 더하여, 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 통상적으로 약 0.001 내지 약 300 ppm이지만 바람직하게는 약 0.05 내지 약 200 ppm 또는 약 0.1 내지 약 150 ppm의 양으로 함유한다. 고분자 전해질을 약 1 내지 약 80 ppm의 양으로 사용하는 것은 특히 바람직하다. 언급한 양은 각각, 결정화시키려는 전체 용액을 기준으로 한다.

본 발명의 목적을 위해 첨가될 소량의 음이온계 고분자 전해질 및 결정화시키려는 과다량의 디카르복실산의 관점에서는 또한, 음이온기가 중화된 음이온계 고분자 전해질을 사용함으로써, 음이온계 고분자 전해질을 중화시키기 위해 사용되는 미량의 염기에 의해 상당히 약간 오염될 수 있다. 그러나, 중화된 음이온계 고분자 전해질의 사용은 바람직하지 않다.

음이온계 고분자 전해질은 예를 들면, 카르복실기, 술포기 또는 포스포노기, 또는 이들의 2종 이상 혼합물을 관능기로서 가질 수 있다. 그러나, 음이온계 고분자 전해질은 바람직하게는 카르복실기 또는 술포기를 가지며, 이때 카르복실기는 본 발명의 목적을 위해 바람직하다.

1종 이상의 음이온계 고분자 전해질로서 적합한 것은 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 또는 메사콘산 단량체로부터 제조된 중합체, 또는 2종 이상의 상기 단량체로부터 제조된 공중합체, 또는 1종 이상의 상기 단량체 및 카르복실기가 없는 1종 이상의 기타 단량체로부터 제조된 공중합체, 또는 2종 이상의 상기 중합체 또는 공중합체의 혼합물이다.

카르복실기가 없는 적합한 단량체의 예는 비닐 아세테이트, 아크릴아미드, 이소부텐 또는 중합가능한 기타 올레핀이다. 고분자 전해질은 통상적으로, 카르복실기가 없는 단량체를 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하만의 양으로 함유한다. 그러나, 약 20 중량%, 15 중량%, 10 중량% 이하, 예를 들면 약 5 중량% 이하만과 같은 보다 소량도 역시 유리할 수 있다.

본 발명에 따른 방법을 수행하기 위해서는, 음이온계 고분자 전해질이 디카르복실산을 용해시키기 위해 사용된 용매 중에서 역시 용해성인 그 자체인 경우 유리하다. 그러나, 소량을 첨가하려고 하기 때문에, 용해도가 디카르복실산의 용해도에 상응하거나 그를 초과하기조차 할 필요는 없다. 또한, 용해도가 보다 낮은 음이온계 고분자 전해질을 첨가할 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에서는 분자량이 약 250,000인 폴리아크릴산을 음이온계 고분자 전해질로서 사용한다.

디카르복실산은 본 발명에 따른 방법에서 용매 또는 용매 혼합물로부터 결정화된다. 본 발명의 목적을 위해서는 용매 혼합물을 또한 별다른 언급이 없는 한 "용매"로서 언급한다.

본 발명에 따른 방법에 원칙적으로 적합한 것은 결정화시키려는 디카르복실산 및 결정화제의 용해도가 적절한 모든 용매이다. 통상적으로, 디카르복실산이 승온에서 상당히 용해성이지만 온도를 강하시킬 때 용해도가 감소되는, 바람직하게는 상당히 감소되는 용매를 선택하는 것은 유리하다. 이 목적을 위해서는 유기 용매 및 물 또는 물과 1종 이상의 유기 용매와의 혼합물 둘다를 사용할 수 있다. 그러나, 수성 용매를 사용하는 경우에는 통상적으로, 용매 혼합물 중의 수개의 용매 상이 형성되지 않아야 한다.

따라서, 물과 유기 용매의 혼합물, 또는 물과, 수종의 유기 용매 혼합물의 혼합물을 본 발명에 따른 방법에 사용하는 경우, 유기 용매 또는 수종의 유기 용매 혼합물은 수중 용해도가 적어도 제한되어야 하며, 상분리되지 않는 양으로 물에 첨가되어야 한다. 적합한 수 혼화성 유기 용매의 예는 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤류, 또는 메탄올 또는 에탄올과 같은 알콜류이다.

그러나, 본 발명의 목적을 위해서는 물을 용매로서 사용하는 것이 바람직하다.

결정화는 통상적으로, 디카르복실산의 과포화 용액이 존재할 때 발생한다. 결정화를 억제할 수 있는 가능성은 다양하다. 하나의 가능성은 용매 양을 감소시킴으로써, 예를 들면 용매를 대기압 또는 감압 하에 연속적으로 증발시킴으로써 용액을 과포화시키는 것이다.

또다른 가능성은 용매 중의 디카르복실산을 승온에서 용해시키고, 용매를 보다 저온까지 냉각시킴으로써 과포화시키고 최종적으로 결정화시키는 것이다.

또한, 두 방법을 동시에 적용할 수 있다. 이는 압력을 강하시키거나 강하시키지 않으면서, 디카르복실산이 용해되지만 용매가 증발되기에는 여전히 고온인 온도 이하까지 용액을 냉각시키는 것을 의미한다.

원칙적으로는 임의의 온도에서 결정화시킬 수 있지만, 결정화는 주로 상이한 온도에서의 용매 중의 용해도 차이 또는 증발로 인한 용매량 감소로 인해 발생하므로, 약 0 내지 약 100℃의 온도를 선택하는 것은 원칙적인 이유 때문에 유리하다.

본 발명에 따른 방법은 상기에 기술된 용매 중에서, 바람직하게는 수중에서 유기 디카르복실산의 임의의 용액을 사용하여 수행할 수 있다. 이들 용액은 통상적으로 디카르복실산을 승온에서 용매 중에 용해시킴으로써 제조한다. 이 경우 디카르복실산 첨가량은 통상적으로, 포화 용액을 형성하기에 필수적인 양이다. 그러나, 또한 필요한 경우, 용액을 상기 포화 한정치 이하에서 사용할 수 있다.

예를 들면, 아디프산을 디카르복실산으로서 사용하는 경우, 물(약 70 내지 95℃) 중에서 약 30 내지 60% 농도의 아디프산 용액으로부터 결정화를 개시하는 것은 바람직하다.

결정화의 개시는 압력을 강하시키거나 강하시키지 않으면서, 용액을 냉각시키거나 또는 용매를 증발시킴으로써 또는 두 방법을 조합하여 수행한다. 이어서, 결정화 전 또는 동안에, 분자량이 2,000 이상인 고분자 전해질을 첨가할 수 있다. 고분자 전해질은 바람직하게는 결정화 전에 첨가한다.

결정화를 개시하고, 통상적으로는 현탁액이 약 30 내지 40 중량%의 고형물을 함유할 때까지 용매를 증발시키거나, 용매를 냉각시키거나, 또는 두 방법을 조합함으로써 연속 또는 배치식 공정으로 수행한다. 이 방식으로 수득된 결정은 원심분리기 및 기타 분리 소자, 예를 들면 흡인 필터에서 제거할 수 있고, 임의의 적합한 공정으로 건조시킬 수 있다. 이들의 장점은 최초에 추가로 처리하지 않는다는 것이다.

본 발명에 따른 방법은 상기 목적을 위해 사용될 수 있는 모든 장치에서 수행할 수 있다.

본 발명은 또한, 1종 이상의 유기 디카르복실산, 및 분자량이 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 함유하는 용액을 결정화시킴으로써 제조할 수 있는 디카르복실산 결정에 관한 것이다.

본 발명에 따른 디카르복실산 결정은 통상적으로 99.5 중량% 이상의 유기 디카르복실산을 함유한다. 특히 순수한 디카르복실산이 필요한 경우에는 유기 디카르복실산 함량이 상응하게 보다 높다. 따라서, 본 발명에 따른 디카르복실산 결정은 유기 디카르복실산을 (건식 물질을 기준하여) 적어도 약 99.5 중량%, 99.9 중량%, 99.95 중량% 또는 99.99 중량% 이상의 양으로 함유할 수 있다.

유기 디카르복실산 및 음이온계 고분자 전해질에 더하여, 본 발명에 따른 디카르복실산 결정은 또한, 기타 물질, 통상적으로는 불순물을 소량으로 함유할 수 있다. 이 경우, 디카르복실산 함량은 음이온계 고분자 전해질 및 임의의 기타 존재하는 성분들의 함량과 함께 결정의 100%에 달한다.

본 발명에 따른 결정은 바람직하게는, 아디프산을 디카르복실산으로서 함유한다. 이 경우에 존재할 수 있는 기타 성분들은 예를 들면, 말레산, 글루타르산, 숙신산, 카프로산, 질산과 같은 시클로헥사논/시클로헥산올 혼합물, 및 물과 같은 용매 잔류물을 산화시킴으로써 아디프산 제조시 생성되는 통상적인 불순물이다.

나머지 성분들 또는 불순물은 통상적으로 결정 중에서 (특별한 성분 또는 특별한 불순물을 기준하여) 약 1,000 ppm, 바람직하게는 200 ppm 미만, 특히 바람직하게는 약 10 ppm 미만의 양으로 존재한다.

본 발명은 또한, 디카르복실산 결정 제조에 사용하기 위한 분자량 2,000 이상의 음이온계 고분자 전해질의 용도에 관한 것이다.

하기 실시예는 본 발명에 따른 방법을 상세히 설명하기 위한 것이다.

실시예

<실시예 1>

수중의 아디프산 35 중량% 용액을 80℃에서, 연속적으로 작동되는 1ℓ 들이 실험실 결정화기로 도입하고, 분자량이 250,000인 폴리아크릴산 15 ppm(총 용액을 기준함)을 첨가한다. 압력이 200 mbar까지 강하된 후, 물을 증발시키고 60℃까지 냉각시킴으로써 고형물이 형성되기 시작한다. 정상 상태가 설정될 때까지 동일 조성의 새로운 공급물을 8시간 동안 첨가하고 소량의 현탁액을 주기적으로 배수시킴으로써, 용액을 연속적으로 결정화시킨다. 실험 말기에는 결정화기 내에 존재하는 현탁액을 스크린 보울 원심분리기에서 600 g로 3분 동안 원심분리시켜 제거한다. 수분 잔량이 3.2%이며 평균 결정 크기가 571 ㎛인 결정 약 200 g을 수득한다. 60℃에서 양수기 진공 하에 30분 동안 건조시킨 후, 미결정을 밀폐 용기에 저장한다. 등척성 입자로 구성되는 결정은 4주 후에도 자유롭게 유동한다.

실시예에 따라 수득할 수 있는 결정은 평균 직경이 보다 크면서도 명백하게 보다 압축성임에 있어서 공지의 아디프산 결정질 형태와는 상이하므로, 이들 결정은 평균 직경이 비교가능한, 종래 방법으로 수득할 수 있는 결정보다 표면적이 작으며 표면이 외부 배향된 표면으로서 필수적으로 소수성이다.

<비교예>

결정화제를 사용하지 않으면서 동일하게 실험하여, 평균 결정 크기가 432 ㎛일 뿐이며 초기 수분 잔량이 4.7%인 박판 형태의 결정을 수득하였다. 밀폐 용기에서 24시간 동안만 저장한 후에는 중간 정도로 점결되며 수주 후에는 심하게 점결된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

결정화 전 또는 동안에 분자량이 2,000 이상인 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질을 0.01 내지 200 ppm의 양으로 1종 이상의 유기 디카르복실산을 함유하는 용액에 첨가하는, 상기 용액으로부터 디카르복실산 결정을 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 또는 메사콘산 단량체로부터 제조된 중합체, 또는 2종 이상의 상기 단량체로부터 제조된 공중합체, 또는 1종 이상의 상기 단량체 및 카르복실기가 없는 1종 이상의 기타 단량체로부터 제조된 공중합체, 또는 2종 이상의 상기 중합체 또는 공중합체의 혼합물이 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질로서 첨가되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질의 분자량이 20,000 내지 2,000,000인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 분자량이 250,000인 폴리아크릴산이 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질로서 사용되는 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질이 0.1 내지 150 ppm의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아디프산이 디카르복실산으로서 사용되는 방법.

청구항 7.

제3항에 있어서, 1종 이상의 음이온계 고분자 전해질의 분자량이 100,000 내지 500,000인 방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제