



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월12일
 (11) 등록번호 10-1073067
 (24) 등록일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.

C07C 51/09 (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2004-0026172
- (22) 출원일자 2004년04월16일
 심사청구일자 2009년02월16일
- (65) 공개번호 10-2005-0100941
- (43) 공개일자 2005년10월20일
- (56) 선행기술조사문헌
 US05278339 A1*
 US05286903 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에스케이케미칼주식회사
 경기도 성남시 분당구 삼평동 686

(72) 발명자

이종인
 경기도성남시분당구구미동222번지건영아파트1001동802호

심현섭

서울특별시서초구반포동삼호가든아파트501동203호
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이영완

(54) 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트와 물의 가수분해 반응을 통해 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 물과 혼합하고 가열하여 이성질화반응을 통해 트랜스 이성질체의 함량을 높이는 단계를 포함하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면 순도와 색상이 우수한 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 간단한 방법에 의해 고수율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 두 가지 이성질체인 시스 이성질체와 트랜스 이성질체의 비율을 조절할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

김병희

경기도수원시장안구조원동855번지주공아파트101
동201호

신용준

서울특별시구로구개봉본동170-45개봉그린맨션105호

조준상

경기도수원시장안구정자1동연꽃마을아파트402
동2002호

이윤서

경기도용인시성북동성남마을벽산아파트507동1102호

특허청구의 범위

청구항 1

촉매하에, 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트를 가수분해 반응시키는 단계를 포함하며,

상기 촉매는 파라톨루엔술폰산 또는 폴리스티렌 계열의 양이온 교환수지를 사용하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 촉매로 파라톨루엔술폰산을 사용하면 상기 방법은

- a) 반응기에 촉매를 넣고 여기에 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트와 물을 넣어 혼합하는 단계;
- b) 상기 a) 단계의 혼합물을 가열하여 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 수득하는 단계;
- c) 상기 b) 단계의 혼합물을 냉각하여 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 재결정하는 단계; 및
- d) 상기 c) 단계의 혼합물을 여과 및 건조하여 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 수득하는 단계를 포함하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 촉매로 폴리스티렌 계열의 양이온 교환수지를 사용하면 상기 방법은

- a) 반응기에 촉매를 넣고 여기에 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트와 물을 가해 혼합하는 단계;
- b) 상기 a) 단계의 혼합물을 교반하며 가열하는 단계;
- c) 상기 b) 단계의 혼합물을 일정시간 환류한 후, 반응중에 생성된 메탄올과 물의 혼합물을 제거하며 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 수득하는 단계;
- d) 상기 c) 단계의 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하는 단계;
- e) 상기 d) 단계의 여과액을 냉각하여 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 재결정하는 단계; 및
- f) 상기 e) 단계의 혼합물을 여과 및 건조하여 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 수득하는 단계를 포함하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 촉매가 폴리스티렌 계열의 양이온 교환수지이면 반응은 50 ~ 120 °C의 온도 범위에서 실시되는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 촉매가 파라톨루엔술폰산이면 반응은 50 ~ 300 °C의 온도 범위에서 실시되는 1,4-시클로헥산 디카르복실

산의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 1,4-시클로hex산 디카르복실산의 제조에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 간단한 방법으로 순도와 색상이 우수한 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 고수율로 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 두 가지 이성질체인 시스 이성질체와 트랜스 이성질체의 비율을 조절할 수 있는 1,4-시클로hex산 디카르복실산의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 1,4-시클로hex산 디카르복실산(이하, '1,4-CHDA'라 함)은 의약품, 합성 수지, 합성 섬유 및 페인트의 원료로 유용하다. 특히 1,4-CHDA는 내열성, 내환경성 및 물리적 강도가 우수한 합성 수지와 합성 섬유를 만드는 원료물질로 사용되고 있다.
- [0003] 현재까지 알려진 1,4-CHDA를 제조하는 대표적인 방법은 상업적으로 많이 생산되는 테레프탈산(TPA)을 적절한 촉매를 사용하여 수소 기체와 반응시켜 환원하는 것이다. 상기 방법은 테레프탈산(TPA)의 카르복실 산을 나트륨 등의 알칼리 금속염으로 만들거나, 에스테르형으로 바꾼 후 용해하여 벤젠 고리를 금속 촉매 하에서 수소 기체로 직접 환원시키는 방법이다.
- [0004] 이러한 방법으로 미국특허 제 5,118,841호는 벤젠디카르복실산의 디나트륨 염을 특정 촉매하에서 상대되는 시클로hex산 디카르복실산의 디나트륨 염으로 환원시킨 다음, 황산을 가해 시클로hex산 디카르복실산으로 최종 조제하는 방법에 대해 기술하고 있다.
- [0005] 또한, 일본특공소 36-522호에서는 150 ~ 300 °C 및 210 kg/cm²의 반응 조건에서 테레프탈산을 물을 용매로 사용하여 루테튬이나 팔라듐 촉매하에 수소화시킨 다음, 반응 생성물을 수산화나트륨 등의 알칼리에 용해한 후 여과하여 정제하고, 산을 가해 1,4-CHDA를 수득하는 방법을 공개하고 있다.
- [0006] 또한, 문헌에는 알루미늄에 부착한 로듐 촉매를 사용하여 60-70 °C의 온도 조건과 3 atm 이하의 압력에서 물을 용매로 하여 테레프탈산을 환원하는 방법이 기술되어 있다[Journal of Organic Chemistry, 31(10) pp. 3438-9 (1966)]. 이때, 촉매는 가열된 상태로 여과를 통해 회수하였고, 원하는 물질인 1,4-CHDA는 클로로포름을 사용한 추출의 방법으로 약 90% 수율로 수득하였다.
- [0007] 미국특허 제 5,430,184호는 2 내지 10 kg/cm²의 비교적 낮은 압력에서 팔라듐 촉매를 사용하여 테레프탈산을 1,4-CHDA로 환원하는 방법을 개시하고 있다. 상기 방법에서 반응기는 촉매의 피독에 의한 촉매 활성 감소를 줄이기 위해 내산물질을 내장한 반응기를 사용하였고, 높은 순도의 생성물을 얻기 위해 추가로 수증기를 사용하여 1,4-CHDA를 정제하는 방법을 기술하고 있다.
- [0008] 그러나, 상기 방법들은 높은 온도와 압력조건에서 수행되어야 하고, 수율이 낮거나 수소화 촉매의 재사용성이 나쁘다는 단점이 있다. 또한, 반응물인 테레프탈산(TPA)에 용해도가 낮은 물을 용매로 사용하기 때문에, 테레프탈산의 용해도를 높이기 위해 알칼리 금속 등의 금속 염으로 만들어야 되고 이에 따라 최종 생성물인 1,4-CHDA를 얻기 위해서는 마지막 과정에 산을 가해 1,4-CHDA의 금속염의 금속을 수소 이온으로 치환하여야 하는 문제가 있다.

[0009] 따라서, 상기와 같은 문제들을 극복하고, 높은 수율과 함께 순도와 색상이 우수한 1,4-CHDA를 고수율로 수득할 수 있는 간편한 새로운 방법의 연구가 필요한 실정이다.

[0010] 또한 1,4-CHDA를 이용하여 PCCD (폴리 1,4-시클로헥산 디메틸렌 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트)와 같은 고분자 물질을 중합하고자 할 때, 트랜스 이성질체의 비율이 높은 1,4-CHDA를 이용하여야 물성이 우수한 PCCD를 합성할 수 있다. 이에 용도에 따라 1,4-CHDA의 두 가지 이성질체인 시스 이성질체와 트랜스 이성질체의 비율을 조절할 수 있는 1,4-CHDA의 제조방법에 대한 개발이 필요하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0011] 상기와 같은 종래 기술에서의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 간편한 방법으로 순도와 색상이 우수한 1,4-CHDA를 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 고순도의 1,4-CHDA를 고수율로 수득할 수 있는 1,4-시클로헥산 디카르복실산(1,4-CHDA)의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 1,4-CHDA의 두 가지 이성질체인 시스 이성질체와 트랜스 이성질체의 비율을 조절할 수 있는 1,4-CHDA의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트를 가수분해 반응시키는 단계를 포함하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법을 제공한다.

[0014] 더욱 상세하게는, 상기 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법은

[0015] a) 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트와 물을 혼합하는 단계;

[0016] b) 상기 a)단계의 혼합물을 가열하여 생성물을 얻는 단계; 및

[0017] c) 상기 b)단계의 생성물을 냉각하고 여과하는 단계

[0018] 를 포함한다.

[0019] 또한, 상기 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조방법은

[0020] a) 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트와 물을 혼합하는 단계;

[0021] b) 상기 a)단계의 혼합물을 가열하고 환류한 후, 반응 중에 생성된 메탄올과 물의 혼합물을 제거하는 단계; 및

[0022] c) 상기 b)단계의 생성물을 냉각하고 여과하는 단계

[0023] 를 포함한다.

[0024] 상기에서 반응은 촉매가 더욱 포함되어 실시되는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명은 1,4-시클로헥산 디카르복실산을 물과 혼합하고 가열하여 이성질화반응을 통해 트랜스 이성질체의 함량을 높이는 단계

[0026] 를 포함하는 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0028] 본 발명자들은 고순도의 1,4-CHDA를 제조할 수 있는 방법에 대해 연구하던 중, 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트(DMCD)(또는 "수첨 디메틸테레프탈레이트(hydrogenated dimethylterephthalate)라고도 함)를 가수분해하면 1,4-CHDA가 된다는 점에 착안하여, 기존에 알려진 1,4-CHDA의 제조 방법과는 다른 방법인 DMCD의 가수분해 반응을 통해 고순도의 1,4-CHDA를 고수율로 수득할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0029] 본 발명은 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트 (dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate, DMCD)를 원료로 사용하고 물을 용매 및 반응물로 사용한 가수분해 반응을 통해, 메탄올과 함께 1,4-CHDA를 제조하고, 생성된 용액을 냉각하여 재결정의 방법으로 정제된 1,4-CHDA를 얻을 수 있다.

[0030] 이때, 상기 가수분해 반응은 산 촉매 혹은 염기 촉매를 사용하여 진행할 수 있으며 또한 촉매를 사용하지 않는 조건하에서도 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명에서 촉매가 사용되는 경우, 상기 촉매는 황산, 염산, 초산, 및 파라톨루엔술폰산으로 이루어진 군으로

부터 선택되는 유기산 또는 무기산; 또는 이온교환수지인 것이 바람직하다.

- [0032] 상기 촉매가 이온교환수지이면 반응은 50 ~ 120 °C의 온도 범위에서 실시되고, 상기 촉매가 유기 또는 무기산 이면 반응은 50 ~ 300 °C의 온도 범위에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따르면, 1,4-CHDA의 제조는
- [0034] a) 반응기에 촉매를 넣고 여기에 DMCD와 물을 가해 혼합하는 단계;
- [0035] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 교반하며 가열하는 단계;
- [0036] c) 상기 b) 단계의 혼합물을 일정시간 환류한 후, 생성물인 메탄올을 제거하며 1,4-CHDA를 수득하는 단계;
- [0037] d) 상기 c) 단계의 혼합물을 여과하여 촉매를 제거하는 단계;
- [0038] e) 상기 d) 단계의 여과액을 냉각하여 1,4-CHDA를 재결정하는 단계; 및
- [0039] f) 상기 e) 단계의 혼합물을 여과 및 건조하여 1,4-CHDA를 수득하는 단계
- [0040] 를 포함한다.
- [0041] 또한 발명의 바람직한 제2 실시예에 따르면, 1,4-CHDA의 제조는
- [0042] a) 반응기에 촉매를 넣고 여기에 DMCD와 물을 넣어 혼합하는 단계;
- [0043] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 가열하여 1,4-CHDA를 수득하는 단계;
- [0044] c) 상기 b) 단계의 혼합물을 냉각하여 1,4-CHDA를 재결정하는 단계; 및
- [0045] d) 상기 c) 단계의 혼합물을 여과 및 건조하여 1,4-CHDA를 수득하는 단계
- [0046] 를 포함한다.
- [0047] 또한, 발명의 바람직한 제 3 실시예에 따르면, 1,4-CHDA의 제조는
- [0048] a) 반응기에 DMCD와 물을 넣어 혼합하는 단계;
- [0049] b) 상기 a) 단계의 혼합물을 가열하여 1,4-CHDA를 수득하는 단계;
- [0050] c) 상기 b) 단계의 혼합물을 냉각하여 1,4-CHDA를 재결정하는 단계; 및
- [0051] d) 상기 c) 단계의 혼합물을 여과, 건조하여 1,4-CHDA를 수득하는 단계
- [0052] 를 포함한다.
- [0053] 상기 본 발명의 바람직한 제 1 실시예의 모든 공정은 상압의 조건에서 실시하는 것이 바람직하며, 제2 내지 제3의 실시예는 100 °C 이상, 바람직하게는 150 ~ 350 °Cml 온도범위, 및 5 atm 정도의 압력, 더욱 바람직하게는 200 ~ 300 °C의 온도 및 15 atm 이상의 압력 조건에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 제1 실시예에서 촉매는 황산 등이 치환된 산성 이온교환수지 사용하는 것이 바람직하다. 상기 제2 실시예에서 촉매는 물이나 DMCD 혹은 이들 모두에 용해될 수 있는 유기 및 무기 산, 또는 염기 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기의 방법으로, 시스 이성질체와 트랜스 이성질체를 포함하는 1,4-CHDA을 고수율로 제조할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명은 상기에서 얻은 1,4-시클로헥산 디카르복실산의 구조 이성질체 중 중합하였을 때 물성이 우수한 트랜스 이성질체의 함량을 크게 높일 수 있는 방법을 제공한다.
- [0056] 본 발명에서 원료로 사용되는 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트는 상업적으로 이용가능한 DMT(dimethylterephthalate)를 수소화 반응시켜 얻어진 것으로, 이것은 시스 형과 트랜스 형의 이성질체가 혼합되어 있으며, 두 이성질체의 비율은 촉매의 종류에 따라 정해진다. 본 발명에서는 시스 형이 많이 혼합되어 있는 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트 이성질체를 다양한 조건에서 가수분해하여, 생성되는 1,4-CHDA에서 두 이성질체의 비율을 변화시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 높은 온도 조건에서 에너지적으로 안정한 트랜스 형이 주를 이루는 혼합물로 평형을 이동시킬 수 있다.
- [0057] 본 발명은 시스 이성질체가 많은 비율로 함유된 디메틸 1,4-시클로헥산 디카르복실레이트를 원료로 사용하고 반응 온도와 시간을 조절함으로써 생성되는 1,4-CHDA의 이성질체 비율을 조절할 수 있다.

- [0058] 즉, 본 발명에 따르면 상기에서 얻은 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 사용하여, 물을 용매로 사용하고 가열하는 간단한 방법으로 이성질화 반응을 진행하여 트랜스 이성질체의 함량이 크게 높아진 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 얻을 수 있다.
- [0059] 보다 상세히 설명하면, 상기 1,4-CHDA는 페닐 고리가 수소화하여 시클로hex산 고리가 되면서 생성된 카르복실산이 링의 같은 쪽으로 향하는 시스 이성질체와 링의 다른 방향으로 향하는 트랜스 이성질체의 두 가지 구조 이성질체가 만들어진다. 상기 1,4-CHDA를 사용하여 중합을 하였을 때, 이들 두 형태는 결합 방향이 다르므로 각각 다른 물성을 보이며, 따라서 두 이성질체를 따로 분리하는 기술이 요구된다. 원료의 수소화에서 결정되는 시스형과 트랜스형의 비율은 촉매의 특성과 관련되어 있으며 따라서 촉매의 종류를 달리하여 이 두 형태의 비율을 조절할 수 있다.
- [0060] 일반적으로 두 이성질체 중 트랜스 이성질체를 원료로 하여 얻어진 고분자의 물성이 더욱 좋기 때문에, 트랜스 이성질체를 얻으려는 많은 시도들이 있었다. 이중 대표적이 방법은 두 이성질체의 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 재결정으로 이성질체의 비율을 조절하는 것과 이성질화 반응을 이용하여 시스형을 트랜스형으로 변환하는 것이다.
- [0061] 이때, 1,4-시클로hex산 디카르복실산의 제조방법에 있어, 시스 이성질체의 비율이 높은 생성물을 얻는 방법은 많이 알려져 있으나, 상업적으로 더욱 유용한 트랜스 이성질체를 얻는 방법은 그리 많이 알려져 있지 않다.
- [0062] 따라서, 본 발명은 종래에 알려져 있지 않은 새로운 방법으로 반응온도를 조절하여 트랜스 이성질체의 함량비율이 높은 1,4-CHDA를 제조하는 방법을 제공하는 특징이 있다. 본 발명에 따르면 시스이성질체가 많은(적어도 50% 이상) 1,4-CHDA를 이성질화 반응을 통해 트랜스 이성질체의 비율이 40 내지 99%, 바람직하게는 60 내지 99%로 높은 1,4-CHDA를 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 가수분해 반응 및 이성질화 반응은 100 ~ 300 °C의 온도범위 및 1 ~ 85 atm의 압력 범위, 바람직하게는 150 ~ 300 °C의 온도범위 및 5 ~ 85 atm의 압력 범위에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0064] 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 비교예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 비교예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] [실시예 1 ~ 4]
- [0066] 환류 장치가 되어있는 파이렉스(Pyrex) 재질의 삼구(3-neck) 반응기에 교반 장치와 온도 센서를 부착하여 사용하였다. 환류 장치는 반응에서 생성된 메탄올을 물과 함께 제거할 수 있도록 되어있다. 반응기에 촉매를 넣고 여기에 DMCD와 물을 가한 후, 온도 100 °C에서 약 360 분간 반응을 진행하였으며, 환류를 통해 메탄올을 제거하였고, 메탄올의 제거가 더 이상 이루어지지 않을 때 종결하였다. 반응이 종결된 후, 가열된 상태에서 여과하여 촉매로 사용된 이온교환수지를 제거하였고, 상온으로 식힌 뒤 여과하여 생성물을 얻었다. 여과된 액에 원료인 HDMT와 H₂O를 첨가하고 다시 반응을 진행하여 촉매의 재사용성을 점검하였다. 얻어진 생성물에 대한 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0067]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
DMCD (g)	300	200	200	200
H ₂ O (g)	1000	355	147	229
IER (g)	150	—	—	—
1,4-CHDA의 시스 : 트랜스 비율	81 : 19	79 : 21	89 : 11	81 : 19
순도 (%)	98.4	98.5	99.0	98.9

[0068] 상기 표 1에서, IER은 폴리스티렌 계열의 양이온 교환수지(삼양사, PK208H)를 나타낸 것이다.

[0069] [실시예 5]

[0070] 티타늄 재질의 2L 반응기에 H₂O 1000 g과 DMCD 200 g을 넣고 촉매로 파라톨루엔술폰산(para-toluene sulfuric acid, p-TSA)을 1 g 넣고 가열하였다. 가열된 상태에서 용액을 배출(drain)한 후, 상온으로 결정화하고 여과,

건조하여 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물에 대한 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0071]

	실시예 5
DMCD (g)	200
H ₂ O (g)	1000
p-TSA (g)	1
반응 온도 (°C)	210
1,4-CHDA의 시스 : 트랜스 비율	12 : 88
순도 (%)	95.0

[0072]

상기 표 2에서 보면, 실시예 5에서 순도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있는데, 이유는 역시 반응이 완결되지 않고 중간 생성물인 한쪽만 가수분해된 형태가 불순물로 남아 있었다. 실시예 5에서 알 수 있듯이, 200 °C 이상의 온도에서 가수 분해하면 생성물에 트랜스 이성질체의 비율이 높아짐을 알 수 있다.

[0073]

[실시예 6]

[0074]

실시예 5와 같은 시스템에서 단지 촉매를 넣지 않고 DMCD와 H₂O만으로 반응을 진행하였다. 이때, DMCD는 시스와 트랜스 비율이 78:22인 것으로 시스 비율이 높은 것을 사용하였다. 반응이 끝난 후, 상온으로 식히며 재결정하고 여과, 건조하여 생성물을 얻었고, 생성물에 대한 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0075]

	실시예 6
DMCD (g)	200
H ₂ O (g)	1000
반응 온도 (°C)	270
반응 시간 (h)	4
1,4-CHDA의 시스 : 트랜스 비율	21 : 79
순도 (%)	99.5

[0076]

상기 표 3의 결과로부터, 시스 이성질체의 비율이 높은 DMCD를 물 용매하에서 가수분해 반응을 진행하여 트랜스의 비율이 높은 CHDA를 얻을 수 있었다. 이는 가수분해 과정에서 이성질화 반응이 일어나던가 물에 용해도가 높은 1,4-CHDA의 카르복실산 작용기가 산 촉매로 작용하여 이성질화 반응을 진행한 것으로 보인다.

[0077]

[실시예 7]

[0078]

(이성질화 반응을 통해 트랜스 이성질체의 함량이 높은 1,4-CHDA의 제조)

[0079]

실시예 5와 같은 시스템에서 시스 이성질체가 대부분인 1,4-CHDA 50g과 H₂O 500 g을 넣고 고온에서 반응하여 이성질화 반응을 진행하였다.

표 4

[0080]

	실시예 7
원료 1,4-CHDA의 시스 : 트랜스 비율	81 : 19
반응 온도 (°C)	250
반응 시간 (h)	1
생성된 1,4-CHDA의 시스 : 트랜스 비율	31 : 69

[0081]

상기 표 4에서 보면, 시스 이성질체가 주를 이루는 1,4-CHDA를 원료로 하여 물 용매하에서 가열한 결과 이성질

화 반응이 진행되어 열적으로 안정한 트랜스 이성질체의 비율이 높은 1,4-CHDA가 생성물로 얻어진 것을 알 수 있다. 이는 물에 용해도를 갖는 1,4-CHDA의 카르복실산 작용기가 산 촉매로 작용한 것으로 보인다.

발명의 효과

[0082]

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 아주 간편한 방법으로 순도와 색상이 우수한 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 고순도의 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 고수율로 수득할 수 있다. 또한, 본 발명은 수득한 1,4-시클로hex산 디카르복실산의 구조 이성질체 중 중합하였을 때 물성이 우수한 트랜스 이성질체의 함량이 적어도 50% 이상인 1,4-시클로hex산 디카르복실산을 얻을 수 있다.