



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102725277 B

(45) 授权公告日 2016.02.03

(21) 申请号 201080058978.3

(22) 申请日 2010.12.17

(30) 优先权数据

61/288,511 2009.12.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061019 2010.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/084687 EN 2011.07.14

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 E·B·里普林格尔 D·简

D·L·巴劳 K·T·彭

G·古尔亚斯 B·D·胡克

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

C07D 301/19(2006.01)

C07D 301/12(2006.01)

(56) 对比文件

US 3053856 A, 1962.09.11, 第1栏第38-52行, 第2栏第45-51行, 第4栏第40-44行, 第5栏第14-63行, 第7栏第7-35, 64-70行.

CN 1355777 A, 2002.06.26, 权利要求1, 说明书第1页第2段.

CN 1331669 A, 2002.01.16, 全文.

EP 1307434 B1, 2003.05.07, 全文.

CN 1764637 A, 2006.04.26, 全文.

Marta Worzakowska. Influence of Cure Schedule on the Viscoelastic Properties and Thermal Degradation of Crosslinked Mono- and Diepoxides Obtained During the Reaction of Hydrogen Peroxide and Divinylbenzene. 《Journal of Applied Polymer Science》. 2007, 第103卷第463页实验部分.

审查员 柴伟

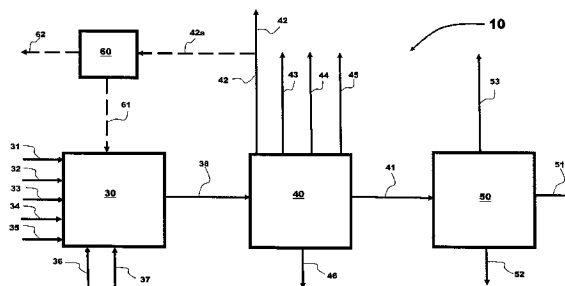
权利要求书2页 说明书34页 附图2页

(54) 发明名称

制备二乙烯基芳烃二氧化物的方法

(57) 摘要

一种制备二乙烯基芳烃二氧化物的方法, 所述方法包括将 (a) 至少一种二乙烯基芳烃、(b) 至少一种过氧羧酰亚胺酸、(c) 至少一种溶剂和 (d) 至少一种碱性化合物在一定条件下反应, 以形成含有二乙烯基芳烃二氧化物产物的反应混合物; 然后将二乙烯基芳烃二氧化物产物与反应混合物的其他组分分离, 以获得纯化的二乙烯基芳烃二氧化物产物。



1. 一种制备二乙烯基芳烃二氧化物的方法,所述方法包括:(I) 将 (a) 至少一种具有高于 80% 的原料纯度的二乙烯基芳烃, (b) 至少一种过氧羧酰亚胺酸环氧化剂, (c) 至少一种溶剂, (d) 至少一种碱性化合物, 和 (e) 至少一种包含氮氧化物化合物的自由基聚合抑制剂的混合物,在一定条件下进行反应,以形成二乙烯基芳烃二氧化物产物;其中过氧羧酰亚胺酸与二乙烯基芳烃的烯属双键的摩尔比小于 2.0;并且其中所述抑制剂防止二乙烯基芳烃反应物聚合形成不希望的产物,使得二乙烯基芳烃二氧化物产物的百分产率基于二乙烯基芳烃计大于 50%。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述自由基聚合抑制剂在反应过程中间歇或连续添加到反应混合物中。

3. 权利要求 1 的方法,其中二乙烯基芳烃单氧化物的百分产率基于二乙烯基芳烃计小于 50%。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述过氧羧酰亚胺酸包含:

- (i) 与反应混合物分开形成的预先形成的过氧羧酰亚胺酸;
- (ii) 在反应混合物中原位形成的过氧羧酰亚胺酸;或
- (iii) (i) 和 (ii) 的组合。

5. 权利要求 1 的方法,所述方法包括通过向反应混合物添加 (i) 过氧化氢水溶液和 (ii) 腈,在反应混合物中原位形成所述过氧羧酰亚胺酸。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种碱性化合物在反应期间连续或间歇添加到反应混合物中,或者其中所述至少一种碱性化合物全部一次添加到初始反应中,以足以将所述反应混合物的 pH 维持在 7 至 12 的范围内。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述二乙烯基芳烃包含二乙烯基苯;并且其中所述形成的二乙烯基芳烃二氧化物包含二乙烯基苯二氧化物。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述反应混合物包括含氧气体。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述方法包括如下步骤:

(II) 从来自于步骤 (I) 的反应流出物的其他组分中分离/回收二乙烯基芳烃二氧化物产物;以及

(III) 纯化所述二乙烯基芳烃二氧化物产物。

10. 权利要求 9 的方法,其中步骤 (III) 包括蒸馏步骤,以获得纯度高于 80% 的二乙烯基芳烃二氧化物产物,并且其中步骤 (III) 包括纯化二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述纯化步骤包括蒸馏过程,以提供纯度高于 50% 的二乙烯基芳烃单氧化物或烷基-乙烯基-芳烃单氧化物。

12. 权利要求 9 的方法,所述方法包括如下步骤:

- (IV) 将步骤 (I) 中存在的酰胺副产物转化成腈,并且其中所述方法包括如下步骤:
- (V) 将步骤 (IV) 的腈再循环到所述反应步骤 (I)。

13. 权利要求 9 的方法,其中步骤 (II) 包括萃取/水洗步骤,或者其中步骤 (II) 包括除去溶剂的步骤。

14. 权利要求 9 的方法,其中步骤 (II) 包括:(i) 用水稀释所述反应流出物;(ii) 用萃取溶剂萃取步骤 (i) 的所述稀释的反应流出物;(iii) 水洗步骤 (ii) 的有机萃取液以除去

残留的乙酰胺、残留的过氧化氢和残留的碱性化合物的一种或多种；(iv) 将步骤 (iii) 的所述水洗过的有机萃取液蒸馏，以除去所述萃取溶剂；以及 (v) 回收二乙烯基芳烃二氧化物产物。

15. 权利要求 9 的方法，其中步骤 (II) 包括在所述反应后回收所述反应溶剂和过量的腈；以及将回收的反应溶剂和腈再循环。

16. 权利要求 9 的方法，其中步骤 (II) 包括从反应流出物蒸馏反应溶剂和过量的腈，以形成含有所述二乙烯基芳烃二氧化物产物的浓缩物；其中所述浓缩物分离成两相；然后进行相分离。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述二乙烯基芳烃包括原料纯度高于 90% 的二乙烯基苯。

制备二乙烯基芳烃二氧化物的方法

[0001] 发明背景

发明领域

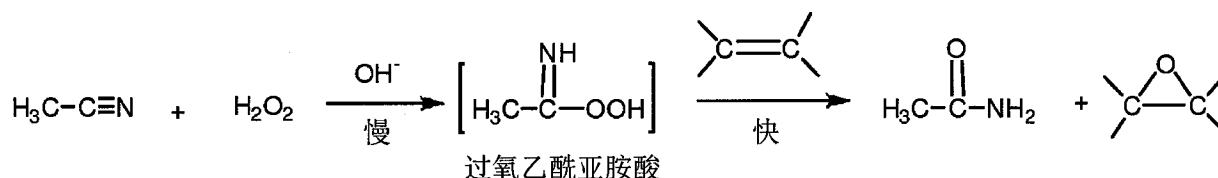
[0002] 本发明涉及用于制备二乙烯基芳烃二氧化物、特别是源自于二乙烯基苯的二乙烯基芳烃二氧化物的方法。更具体来说,本发明涉及用于制备二乙烯基芳烃二氧化物的方法,所述方法包括将 (a) 至少一种二乙烯基芳烃与 (b) 至少一种过氧羧酰亚胺酸 (peroxycarboximidic acid) 进行反应。

[0003] 背景和相关技术描述

[0004] 总的来说,烯烃的环氧化可以通过各种不同方法来实现。例如,现有技术的方法包括:(1) 烯烃与次氯酸盐反应形成氯醇,然后与碱反应形成环氧化物;(2) 通过过氧羧酸进行氧化;(3) 用催化剂通过有机氢过氧化物进行氧化;(4) 用催化剂通过过氧化氢进行氧化;或(5) 在催化剂存在下通过其他氧化剂例如次氯酸钠、亚碘酰苯或过氧碳酸盐进行氧化。

[0005] 烯烃通过过氧羧酰亚胺酸的环氧化公开在美国专利号 3,053,856 中。在美国专利号 3,053,856 的方法中,将过氧化氢与脒在可控的 pH 条件下进行反应,以形成过氧羧酰亚胺酸,其与烯烃反应形成环氧化物和酰胺。使用乙脒和过氧化氢制造过氧乙酰亚胺酸的总反应显示如下:

[0006]



[0007] M. Worzakowska, J. Appl. Poly. Sci. (2007) vol. 103, 第 462-469 页公开了通过与美国专利号 3,053,856 中所述相似的方法,使用乙脒-过氧化氢与氧化镁催化剂以及过氧化氢与烯烃相比超过 4 倍的摩尔过量,对二乙烯基苯 (DVB) 进行环氧化。Worzakowska 报告了 90% 的环氧化程度。在 Worzakowska 的方法中,将 DVB、乙脒、水 (pH10) 和 MgO 装入反应器,加温至 50℃,然后在 2 小时内缓慢加入 60% 过氧化氢和甲醇的混合物,然后继续加热并搅拌总共 5 小时。由于需要的过氧化氢大大过量, Wozzakowska 所使用的方法在过程安全性和经济学方面有缺点。为了使 Worzakowska 的方法在工业规模上可行,这种过量的过氧化氢必须被回收并重新利用。

[0008] 美国专利号 2,977,374 公开了使用乙酸乙酯中的过乙酸将 DVB 环氧化,并报告了二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 收率为 49%。在美国专利号 2,977,374 中,报告了苯乙烯氧化物的 81% 的收率。尽管烯烃例如苯乙烯和 DVB 在结构上类似,但这两种烯烃的环氧化不能给出可比的结果,如美国专利号 2,977,374 中所示。使用过乙酸进行的环氧化产生乙酸作为联产物,已知所述乙酸与环氧化物产物反应产生羟基酯副产物,由此降低了环氧化物产物的收率。在二烯烃的情形中,与相应的单烯烃相比,任何给定的起始二烯烃分子形成副

产物的概率大两倍。

[0009] 有鉴于已知现有技术方法的问题,需要提供在工业规模上制造二乙烯基芳烃二氧化物例如 DVBD0 的方法,并以可能的最低氧化剂成本提供二乙烯基芳烃二氧化物产物的良好收率。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及制备二乙烯基芳烃二氧化物、特别是源自于二乙烯基苯的二乙烯基芳烃二氧化物的方法,所述方法包括将 (a) 至少一种二乙烯基芳烃与 (b) 至少一种过氧羧酰亚胺酸环氧化剂进行反应。在一个实施方案中,本发明的反应包括在至少一种反应溶剂和至少一种碱性化合物存在下,在一定条件下进行反应,以形成二乙烯基芳烃二氧化物产物。在另一个实施方案中,反应可以在反应混合物的 pH 可以一般在约 7 或以上的情况下进行。在另一个实施方案中,在本发明中使用的过氧羧酰亚胺酸可以是 (i) 预先形成的过氧羧酰亚胺酸, (ii) 在反应混合物中原位形成的过氧羧酰亚胺酸,或 (iii) (i) 和 (ii) 的组合。在其他实施方案中,反应可以在过氧羧酰亚胺酸与二乙烯基芳烃的烯属双键的摩尔比为例如小于约 2.0 的情况下进行;其中二乙烯基芳烃单氧化物的收率基于二乙烯基芳烃计为例如小于约 20%;和/或其中二乙烯基芳烃二氧化物的收率基于二乙烯基芳烃计为例如大于约 60%。

[0012] 在本发明的另一个实施方案中,过氧羧酰亚胺酸可以通过下述方法在反应混合物中原位形成:向待环氧化的二乙烯基芳烃、腈、反应溶剂和碱性化合物的混合物加入过氧化氢水溶液,添加所述碱性化合物是为了将反应混合物的 pH 维持在例如大于或等于约 7;并且其中反应可以在例如约 40°C 至约 50°C 的温度下进行。

[0013] 在本发明的另一个实施方案中,过氧羧酰亚胺酸可以通过下述方法预先形成:将腈与过氧化氢水溶液在碱性化合物和任选的反应溶剂存在下进行独立的反应;然后将预先形成的过氧羧酰亚胺酸作为在其中制备过氧羧酰亚胺酸的溶液进料到待环氧化的二乙烯基芳烃、反应溶剂和碱性化合物的混合物,所述碱性化合物被添加到环氧化反应混合物中以将 pH 维持在大于约 7。

[0014] 附图简述

[0015] 为了说明本发明,下面的图显示了本发明的当前优选的形式。然而,应该理解为本发明不限于附图中所示的具体排列和装置。在附图中,同样的参考数字在几个附图中被用于指示相同的部件。

[0016] 图 1 显示了本发明方法的一个实施方案的流程框图。

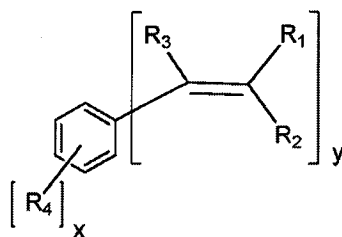
[0017] 图 2 显示了本发明方法的另一个实施方案的流程框图。

[0018] 发明详述

[0019] 根据本发明,可以使用过氧羧酰亚胺酸实施二乙烯基芳烃化合物的环氧化以获得二乙烯基芳烃二氧化物化合物。可用于本发明的二乙烯基芳烃的来源可以来自于任何已知的来源,特别是用于制备二乙烯基芳烃的已知过程。例如,二乙烯基芳烃可以使用来自于芳烃和乙烯的盐或金属废物来制备。

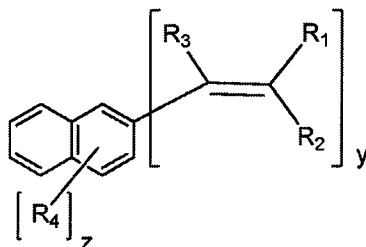
[0020] 可用于本发明方法的二乙烯基芳烃反应物可以用下面的通用化学结构 I-IV 来说明:

[0021]



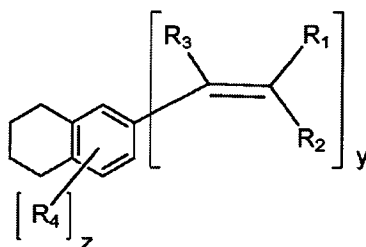
[0022] 结构 I

[0023]



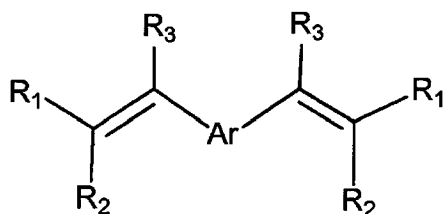
[0024] 结构 II

[0025]



[0026] 结构 III

[0027]



[0028] 结构 IV

[0029] 在本发明的二乙烯基芳烃反应物的上述结构 I、II、III 和 IV 中,每个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地可以是氢;烷基、环烷基、芳基或芳烷基,其中烷基、环烷基、芳基和芳烷基可以具有 1 至约 18 个碳原子和优选 1 至 4 个碳原子;或抗氧化基团,其包括例如卤素、硝基、异氰酸酯或 $R'O$ 基团,其中 R' 可以是烷基、芳基或芳烷基,其各自独立地具有 1 至约 18 个碳原子,优选 1 至 4 个碳原子; x 可以是 0 至 4 的整数; y 可以是大于或等于 2 的整数; $x+y$ 可以是小于或等于 6 的整数; z 可以是 0 至 6 的整数; $z+y$ 可以是小于或等于 8 的整数;并且 Ar 是包括例如 1,3-亚苯基的芳烃片段。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,用于本发明的二乙烯基芳烃可以包括任何取代或未取代的芳烃核,所述芳烃核在任何环位置中带有两个乙烯基(在本文中也称为“ $C=C$ 键”、“烯属”或“烯属双键”)。芳烃可以包括例如苯、取代的苯或(取代的)环-环化苯及其混合物。在一个实施方案中,二乙烯基苯可以是邻、间或对位异构体或其任何混合物。其他取代基可以由抗氧化基团构成,所述抗氧化基团包括例如饱和烷基或芳基,其中所述饱和烷

基可以具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至 4 个碳原子,并且其中所述芳基可以具有 4 至约 18 个碳原子、优选 6 至 10 个碳原子;卤素;硝基,异氰酸酯;或 R' O-,其中 R' 可以是饱和烷基、芳基或芳烷基,其每个独立地具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至 4 个碳原子,或其混合物。环-环化苯可以包括例如萘、四氢化萘等,及其混合物。

[0031] 在另一个实施方案中,二乙烯基芳烃可以含有大量取代的芳烃。取代芳烃的量和结构取决于在二乙烯基芳烃的制备中使用的方法。例如,通过二乙基苯 (DEB) 的脱氢制备的 DVB 可以任选含有大量乙基乙烯基苯 (EVB)、萘、多乙基苯 (例如二乙基苯、三乙基苯、四乙基苯、五乙基苯、二苯基乙烷、其他烷基化苯和较高分子量油类)、自由基抑制剂或其混合物。

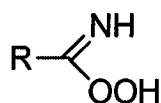
[0032] 在本发明的一个实施方案中,DVB 可以被环氧化,其中 DVB 可以任选含有 EVB。所使用的 DVB 可以是高纯度 DVB,以制备具有非常少量乙基乙烯基苯氧化物 (EVBO) 的 DVBD0。在本文中称 DVB 的“高纯度”,是指例如含有在一个实施方案中高于约 80% DVB、在另一个实施方案中高于约 90% DVB、在另一个实施方案中高于约 95% DVB 的 DVB,剩余部分是杂质或其他化合物例如 EVB。

[0033] 在另一个实施方案中,所述方法可以提供一种或多种二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物作为联产物。当单氧化物产物作为联产物产生时,所述单氧化物可以被纯化,使得纯化的单氧化物产物可能具有在一个实施方案中高于约 50%、在另一个实施方案中高于约 80%、在另一个实施方案中高于约 90% 的纯度。

[0034] 在本发明的方法中使用的二乙烯基芳烃可以包括例如二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基联苯、二乙烯基二苯醚或其混合物。在一个优选实施方案中,本发明使用二乙烯基苯作为二乙烯基芳烃反应物。在使用二乙烯基苯作为二乙烯基芳烃反应物的实施方案中,形成的所述二乙烯基芳烃二氧化物包含二乙烯基苯二氧化物。

[0035] 正如上面提到的,在本发明中使用的过氧羧酰亚胺酸反应物可以 (i) 预先形成, (ii) 在反应混合物中原位形成,或 (iii) (i) 和 (ii) 的组合。可用于本发明的过氧羧酰亚胺酸可以包括例如具有如下所示的通用化学式的过氧羧酰亚胺酸反应物:

[0036]

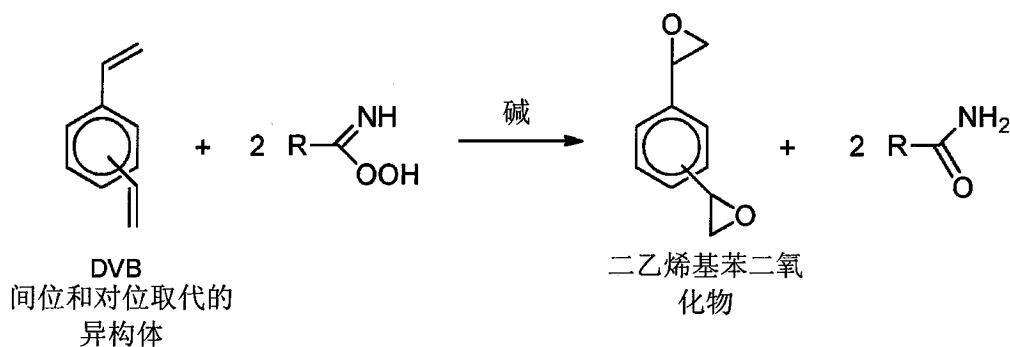


[0037] 在所使用的过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的上述结构中,R 可以是具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至约 12 个碳原子、更优选 1 至约 8 个碳原子的饱和烃类;或者 R 可以是具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至约 12 个碳原子、更优选 1 至约 8 个碳原子的芳香族烃类;并且其中 R 不含非芳香族多重键。

[0038] 可用于本发明的过氧羧酰亚胺酸的实例包括但不限于过氧丙酰亚胺酸、过氧己酰亚胺酸、过氧癸酰亚胺酸、过氧十三酰亚胺酸、过氧 1- 和 4- 甲基环己烷羧酰亚胺酸、过氧环己烷乙酰亚胺酸或其混合物。

[0039] 在本发明的方法的一个实施方案中,环氧化反应可以由下面的反应示意图 I 表示:

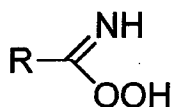
[0040]



[0041] 示意图 I

[0042] 上述实例, 示意图 I 显示了本发明的环氧化方法, 其中将二乙烯基苯 (DVB) 用过氧羧酰亚胺酸环氧化, 所述过氧羧酰亚胺酸具有通式:

[0043]



[0044] 其中 R 可以与上面所定义的相同。

[0045] 如上所述, 本发明的过氧羧酰亚胺酸环氧化剂可以通过各种方式获得, 例如通过在分开的和独立的反应中预先形成过氧羧酰亚胺酸; 或者在反应混合物中原位形成。尽管分开地预先形成的过氧羧酰亚胺酸可以成功使用在反应中, 但过氧羧酰亚胺酸环氧化剂有利地在反应混合物中原位形成。过氧羧酰亚胺酸可以通过例如将腈与过氧化氢进行反应, 在反应混合物中原位形成。

[0046] 本发明利用原位技术来进行环氧化, 其包括向待环氧化的二乙烯基芳烃加入腈和过氧化氢 (H_2O_2), 在弱碱性条件 (例如当通过 pH 计测量时至少大于或等于 ($\geq$) 约 7 的 pH) 下从腈和 H_2O_2 形成过氧羧酰亚胺酸, 并同时 will 二乙烯基芳烃化合物环氧化, 形成作为产物的二乙烯基芳烃二氧化物和酰胺。为了将 pH 维持在 $\geq$ 约 7, 可以向反应混合物添加碱。

[0047] 在原位制备过氧羧酰亚胺酸中使用的腈化合物, 可以是其中腈基是唯一能够与过氧化氢反应的基团的化合物。特别有用的腈类可以是具有下式的腈类:

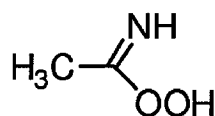
[0048] $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

[0049] 其中上面结构中的 R 可以与上面所定义的相同。

[0050] 其中腈基与芳香环直接相连的腈类可能特别有用, 因为已知它们形成比饱和腈类活性更高的过氧羧酰亚胺酸, 从而允许在更短时间内环氧化, 提供更高的工厂生产能力。

[0051] 用于本发明的腈类在与过氧化氢反应后, 可以有利地用于制备用作本发明的环氧化剂的羧酰亚胺酸, 所述腈类的代表性实例包括下面实例中的一种或多种: 脂族腈类例如乙腈, 其产生具有下列化学结构的过氧乙酰亚胺酸:

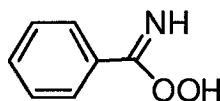
[0052]



[0053] ; 丙腈, 其产生过氧丙酰亚胺酸; 己腈, 其产生过氧己酰亚胺酸; 癸腈, 其产生过氧癸酰亚胺酸; 十三腈, 其产生过氧十三酰亚胺酸; 环脂族腈类例如 1- 和 4- 甲基环己烷腈, 其产生过氧 1- 和 4- 甲基环己烷羧酰亚胺酸; 环己烷腈, 其产生过氧环己烷乙酰亚胺酸; 芳

香族腈类例如邻、间和对位甲苯腈,其产生过氧邻、间和对位甲苯酰亚胺酸;苯甲腈,其产生具有下列结构的过氧苯甲酰亚胺酸:

[0054]



[0055] 其中上述过氧苯甲酰亚胺酸作为环氧化剂可能特别有活性;或其混合物。

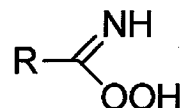
[0056] 通过将氢氰酸与环氧化合物反应容易地获得的 β -羟基腈,可能是用于本发明的另一种有用的腈类型。例如,可以使用通过与过氧化氢反应形成过氧 β -羟基丙酰亚胺酸的 β -羟基丙腈。

[0057] 在用于本发明的过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的制备中,也可以使用多腈代替单腈。多腈被定义为具有两个或以上腈基的任何分子,其中所述腈基在腈基之间相隔 1 至 18 个碳原子。例如,在本发明中可以使用二腈例如丙二腈、辛二腈、己二腈及其混合物。可溶性聚丙烯腈可能是可用于本发明的另一种类型的腈。

[0058] 在一个优选实施方案中,可用于本发明的腈可以包括乙腈、苯甲腈、丙腈或其混合物。

[0059] 特别有用的过氧羧酰亚胺酸可以是具有下式的过氧羧酰亚胺酸:

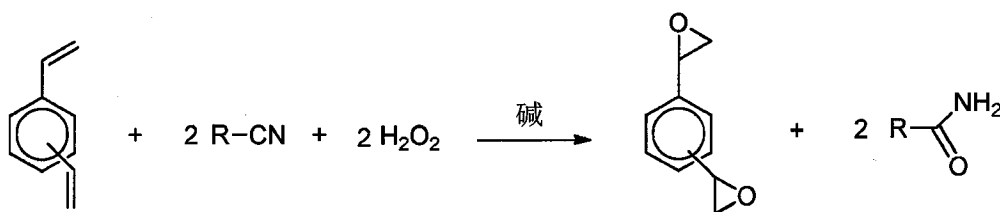
[0060]



[0061] 其中上述结构中的 R 可以与上面所定义的相同。

[0062] 在另一个实施方案中,当例如通过腈与过氧化氢的反应在反应混合物中原位形成过氧羧酰亚胺酸时,发生的本发明方法的总反应可以用下面的反应示意图 II 表示:

[0063]



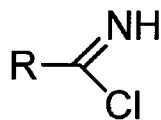
[0064] 示意图 II

[0065] 上述实例,示意图 II 显示了本发明方法的实施方案,其中二乙烯基苯 (DVB) 被环氧化,并在环氧化期间原位形成过氧羧酰亚胺酸。在示意图 II 中, R 可以与上面所定义的相同。

[0066] 正如上面提到的,可以在将过氧羧酰亚胺酸用于反应混合物中之前,通过将所选的腈化合物例如上面描述的任一种或多种腈类与过氧化氢独立地反应,来制备(预先形成)所述过氧羧酰亚胺酸。然后可以向待环氧化的二乙烯基芳烃化合物加入预先形成的过氧羧酰亚胺酸,并在反应条件下精细混合。在这样的情况下,可能不需要分离所述过氧羧酰亚胺酸,以便在所需的碱存在下将其用于环氧化。

[0067] 制备在本发明的反应中使用的预先形成的过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的可选方法,可以是例如通过将例如具有下列结构的亚胺酸酰氯:

[0068]



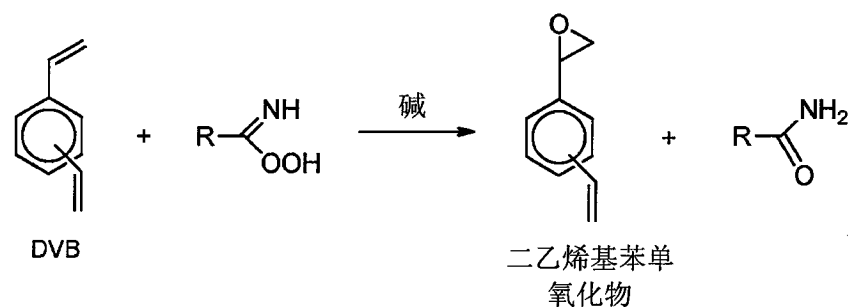
[0069] 与过氧化物在碱性条件下进行反应。在一个实施方案中,过氧化氢例如氢氧化钠、过氧化钠、过硼酸钠等或其混合物,可以单独或与碱组合使用。上述结构中的 R 可以与上面所定义的相同。

[0070] 无论是预先形成还是原位制备,在本发明的方法中产生每摩尔环氧基一般可以使用至少 1 摩尔过氧羧酰亚胺酸。然而,可以使用二乙烯基芳烃化合物与过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的不同摩尔比例。例如,使用化学计量过量的一种反应物以便促进另一种反应物以较快速率完全反应,通常是有利的。作为本发明的组分的二乙烯基芳烃含有两个烯属双键。一般来说,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 0.25 摩尔至约 4 摩尔过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的比率。在本发明的方法的另一个实施方案中,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 0.75 摩尔至约 2 摩尔的过氧羧酰亚胺酸比率;并且在另一个实施方案中,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 0.95 摩尔至约 1.30 摩尔的过氧羧酰亚胺酸。

[0071] 在另一个实施方案中,当过氧羧酰亚胺酸在反应混合物中从腈和过氧化氢原位形成时,一般可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 0.25 摩尔至约 4 摩尔的过氧化氢的比率。在本发明方法的另一个实施方案中,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 0.75 摩尔至约 2 摩尔的过氧化氢的比率;在另一个实施方案中,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 1.0 摩尔至约 2.0 摩尔的过氧化氢的比率;在另一个实施方案中,可以使用每摩尔二乙烯基芳烃的烯属双键约 1.05 摩尔至约 1.30 摩尔的过氧化氢的比率。

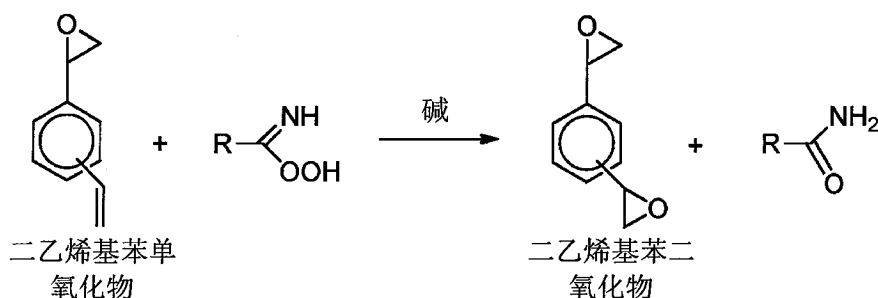
[0072] 为了说明使用上述每摩尔烯属双键的过氧化氢比率的一个优点,可以将例如 DVB 的两个烯属双键用过氧羧酰亚胺酸的顺序环氧化显示为下面的示意图 III 和 IV;所述顺序环氧化代表了本发明方法的一个实施方案:

[0073]



[0074] 示意图 III

[0075]



[0076] 示意图 IV

[0077] 在由示意图 III 和 IV 所说明的顺序环氧化的上述实例中,将二乙烯基苯 (DVB) 与过氧羧酰亚胺酸反应形成二乙烯基苯单氧化物和酰胺 (示意图 III),然后将单氧化物与过氧羧酰亚胺酸进一步反应形成二乙烯基苯二氧化物和酰胺 (示意图 IV)。在方程式示意图 III 和 IV 的上述化学结构中,R 可以与上面所定义的相同。

[0078] 已经发现,如果未获得烯属双键向环氧基的高程度反应,那么在反应产物中可能残留显著量的二乙烯基芳烃和 / 或二乙烯基芳烃单氧化物。上述过氧化氢与烯属双键的比率可以有利地产生向所需二乙烯基芳烃二氧化物的高程度反应。

[0079] 不论过氧羧酰亚胺酸是 (1) 原位制造的还是 (2) 预先形成的,如果使用烯属双键相对于过氧化氢的摩尔过量,那么在环氧化反应结束时可能残留大量的二乙烯基芳烃原料和二乙烯基芳烃单氧化物;并且可能需要将显著量的二乙烯基芳烃和二乙烯基芳烃单氧化物与二乙烯基芳烃二氧化物分离开,以获得纯的二乙烯基芳烃二氧化物产物。因此,在本发明的方法中使用相对于烯属双键略微摩尔过量的过氧化氢可能是有利的,以获得烯属双键向环氧基的高转化,同时不使用过分过量的过氧化氢,使得可以实现烯属双键向环氧基的高转化和过氧化氢的最低用量这两个所需实施方案。

[0080] 本发明的实施方案包括例如使用预先形成或原位形成的过氧羧酰亚胺酸将二乙烯基芳烃环氧化的方法,所述方法使用了每摩尔烯属双键约 1.0 摩尔至约 2.0 摩尔过氧化氢的比率,更优选每摩尔烯属双键约 1.05 摩尔至约 1.30 摩尔过氧化氢的比率,其中所述反应在本文描述的用于本发明方法的条件下进行。

[0081] 有利情况下,本发明的方法提供了一个或多个、优选所有下述结果:

[0082] (1) 装料的二乙烯基芳烃的转化可以是在一个实施方案中大于约 80% 转化,在另一个实施方案中大于约 90% 转化,在另一个实施方案中大于约 98% 转化,以及在另一个实施方案中大于约 99% 的装料的二乙烯基芳烃的转化。本发明方法的目的是获得装料的二乙烯基芳烃的 100% 转化,并且一般来说装料的二乙烯基芳烃的转化可以是在一个实施方案中约 80% 至约 100% 的转化,在另一个实施方案中约 90% 至约 100% 的转化,在另一个实施方案中约 98% 至约 100% 的转化,在另一个实施方案中约 99% 至约 100% 的转化。

[0083] (2) 以装料的二乙烯基芳烃计,中间体二乙烯基芳烃单氧化物的百分产率可以是在一个实施方案中小于约 50%,在另一个实施方案中小于约 20%,在另一个实施方案中小于约 10%,在另一个实施方案中小于约 5%。在另一个实施方案中,以二乙烯基芳烃计,二乙烯基芳烃单氧化物的百分产率可以是在一个实施方案中约 0.1% 至约 50%,在另一个实施方案中约 0.1% 至约 20%,在另一个实施方案中约 0.1% 至约 10%,在另一个实施方案中约 0.1% 至约 5%,在另一个实施方案中约 0.1% 至约 2%。

[0084] (3) 以二乙烯基芳烃计,二乙烯基芳烃二氧化物产物的百分产率可以是在一个实施方案中大于约 50% 的收率,在另一个实施方案中大于约 60% 的收率,在另一个实施方案中大于约 70% 的收率,在另一个实施方案中大于 80% 的二乙烯基芳烃二氧化物收率。本发明方法的目的是获得 100% 的二乙烯基芳烃二氧化物产物收率,并且一般来说,以二乙烯基芳烃计,二乙烯基芳烃二氧化物产物的百分产率可以是约 50% 至约 100% 的二乙烯基芳烃二氧化物收率,在另一个实施方案中约 60% 至约 100% 的收率,在另一个实施方案中约 70% 至约 100% 的收率,在另一个实施方案中约 80% 至约 100% 的收率。

[0085] (4) 以装料的过氧化氢计,环氧化物的百分产率可以是在一个实施方案中大于约 50%的环氧化物收率,在另一个实施方案中大于约 60%的收率,在另一个实施方案中大于约 70%的环氧化物收率,在另一个实施方案中大于约 90%。本发明方法的目的是获得以装料的过氧化氢计 100%的环氧化物收率,并且一般来说,环氧化物的百分产率可以是约 50%至约 100%的收率,在另一个实施方案中约 60%至约 100%的收率,在另一个实施方案中约 70%至约 100%的收率,在另一个实施方案中约 90%至约 100%的收率。

[0086] 在过氧羧酰亚胺酸在反应混合物中从腈原位形成的实施方案中,一般来说,在一个实施方案中可以使用约 0.5 : 1 至约 4 : 1 的腈与过氧化氢的摩尔比,在另一个实施方案中可以使用约 1 : 1 至约 3 : 1 的腈与过氧化氢的摩尔比,在另一个实施方案中可以使用约 1.2 : 1 至约 2.5 : 1 的摩尔比。在这样的情况下,过氧化氢相对于二乙烯基芳烃的烯属双键的范围,可以在上述用于本发明方法的范围内。当使用多腈通过与过氧化氢的反应原位形成环氧化剂时,应该使用考虑到每摩尔起始腈类的腈基团数量的摩尔比例。

[0087] 反应可以优选在使用溶液的液相中进行,其中所述溶剂可以包括水和 / 或适合于反应物的一种或多种有机溶剂。例如,在本发明中可以使用过氧化氢和 / 或碱性化合物的水溶液。当对在水中具有低溶解度的二乙烯基芳烃化合物进行环氧化和 / 或使用基本上不溶于水的过氧羧酰亚胺酸时,可以使用反应有机溶剂代替水或与水一起使用。醇类、特别是水溶性醇类可能是有用的溶剂,其包括甲醇、乙醇、异丙醇、1- 甲氧基 -2- 丙醇、异丁醇、叔丁醇或其混合物。可以使用多元醇类,例如乙二醇、2- 甲基 -2,4- 戊二醇或其混合物。在本发明中,可以使用烃类溶剂,例如芳香族烃类溶剂包括甲苯、苯、二甲苯等,脂族烃类溶剂包括戊烷、己烷、环己烷等,或其混合物。在本发明中可以使用其他非酸性溶剂,例如酮类、醚类、氯化了的溶剂、酯类或其混合物。例如,可用于本发明方法的溶剂可以包括丙酮、甲乙酮、4- 甲基 -2- 戊酮、环己酮、二丙酮醇、二甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙酸酯、乙酸乙酯、二噁烷、二氯甲烷、氯仿或其混合物。不含可聚合的烯键的溶剂也可用于本发明的方法中。

[0088] 在一个优选实施方案中,反应溶剂可以包含例如甲醇、异丙醇、二乙醚、苯、甲苯、乙酸乙酯、4- 甲基 -2- 戊酮、1- 甲氧基 -2- 丙醇或其混合物。

[0089] 一般来说,当使用大量液体有机溶剂进行反应时,有机溶剂与二乙烯基芳烃的重量比可以在一个实施方案中小于约 20,在另一个实施方案中小于约 10,在另一个实施方案中小于约 5。在本发明的其他实施方案中,有机溶剂与二乙烯基芳烃的重量比可以为约 0.1 至约 20,优选为约 0.5 至约 10,更优选为约 1 至约 5。

[0090] 本发明的另一个实施方案包括例如使用上述的腈类既作为反应物又作为本发明的组合物的反应溶剂。在这种情况下,可以使用过量的腈,以便既提供所需反应,又提供腈起到溶剂作用的功能性,其中腈的过量在上面讨论的重量比范围内。

[0091] 反应混合物可以是单相或多相,即反应混合物可以包含单一均匀相,或者反应混合物可以包含一种以上液和 / 或固相。

[0092] 为了将反应混合物的 pH 维持在大于或等于约 7 的 pH,可以向所述反应混合物加入有机或无机碱性化合物。基本上可溶和基本上不溶的碱性化合物两者都可以有效地用于本发明,只要所述碱性化合物维持反应混合物的所需 pH 即可。因为碱性无机化合物可以低成本容易地获得,所以碱性无机化合物可能通常是有利的。

[0093] 可用于本发明的适合的碱性化合物包括例如无机氢氧化物,其实例可以是碱和碱土氢氧化物例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化镁、氢氧化钙等或其混合物;碱和碱土金属的相应氧化物,例如氧化钠、氧化钙、氧化镁等或其混合物;以及碱性盐例如水溶性碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐等或其混合物,其实例可以是碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸三钾等或其混合物。

[0094] 在一个优选实施方案中,碱性化合物可以包含氢氧化物、碳酸氢盐或其混合物。在另一个实施方案中,碱性化合物可以包含碱金属氢氧化物、碱金属碳酸氢盐或其混合物。在另一个实施方案中,碱性化合物可以包含氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾或其混合物。

[0095] 由于与无机碱相比成本更高,用于本发明的有机碱性化合物一般来说可能不太优选。然而,有机碱仍可用于本发明中。在可以用于本发明的有机碱性化合物中,包括例如酚类的盐例如苯酚钾、苯酚钙、间甲基苯酚钠、萘酚钠;胺类例如甲胺、二甲胺、三甲胺和高级类似物例如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺等;及其混合物。

[0096] 任何水溶性碱性化合物的水溶液可用于组合物中;并且在一个实施方案中可以在约 0.1wt% 至约 50wt%、在另一个实施方案中在约 1wt% 至约 40wt%、在另一个实施方案中在约 4wt% 至约 10wt% 的范围内。

[0097] 在某些实施方案中,使用不溶形式的碱性化合物可能具有操作优势。例如,阴离子交换树脂、特别是胺类或季铵碱树脂,可能是用于本发明方法的特别方便的不溶性碱形式。这些适合的碱树脂的实例可以包括例如在此引为参考的美国专利号 2,591,573 中描述的氯甲基化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的胺化产物,通过在此引为参考的美国专利号 2,388,235 的方法制造的树脂,阴离子树脂以及弱碱性离子交换树脂等,或其混合物。碱性树脂可以以游离碱形式或盐形式、例如强碱性树脂的碳酸盐形式使用。可用于本发明的另一类不溶性碱性化合物可以包括例如水滑石,其是合成的阴离子粘土,具有水镁石样层,所述层具有正电荷并在层间具有阴离子性物质,例如水滑石 $\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$,其描述在 K. Kaneda 等, Chem. Commun., 1998, pp. 295-296 中并通过其中引用的参考文献来制备;所述文献在此引为参考。

[0098] 本发明的反应速率是 pH 依赖性的,并且 pH 至少大于或等于约 7,在另一个实施方案中,为了促进快速反应,可能需要大于约 9。一般来说,反应混合物的 pH 可以是大于约 7 至约 12 之间的 pH。在一个实施方案中,使用碱性化合物将反应混合物的 pH 维持在约 9 至约 11.5。在另一个实施方案中,当控制碱性化合物的添加以便将反应混合物的 pH 维持在约 9 至约 10.5 的范围内时,可以获得有益的结果。在另一个实施方案中,反应的 pH 可以维持在约 9.5 至约 10.5 的范围内。在另一个实施方案中,反应的 pH 维持在约 9.5 至约 10.1 范围内。当在本文中提到时,术语“pH”是指通过装备有 Thermoscientific #8272BN pH 探针的 pH 计,在反应温度下在反应溶液中所测量的 pH,所述 pH 计可以使用从 Fisher Scientific 获得的标准 pH 7 和 pH 10 缓冲液进行校准。可以使用具有一种或多种恒定添加速率或间歇式添加的碱性化合物添加模式,作为 pH 控制的可选系统。碱性化合物可以是例如氢氧化钠 (NaOH)。

[0099] 无论使用 pH 控制还是 NaOH 添加模式,所加入的总 NaOH 量在一个实施方案中一般在每摩尔添加的总过氧化氢约 0.01 摩尔至约 0.15 摩尔 NaOH 的范围内,在另一个实施方案

中在每摩尔添加的总过氧化氢约 0.02 摩尔至约 0.10 摩尔 NaOH 的范围内,在另一个实施方案中在每摩尔添加的总过氧化氢约 0.04 摩尔至约 0.08 摩尔 NaOH 的范围内。

[0100] 本发明的反应过程的反应温度可以根据多种因素、例如所使用的具体腈和碱性化合物而变。一般来说,反应温度可以维持在约 20℃至约 100℃之间。可以使用在操作压力下约 0℃至约混合物的沸点温度范围内的温度,尽管通常可以使用约 20℃至约 100℃量级的温度,优选在约 20℃至约 60℃的温度范围内,更优选在约 40℃至约 50℃的温度范围内。一般来说,本发明方法的反应温度越高,获得烯烃高转化所需的反应时间越短。例如,在约 20℃下可以使用长达约 24 小时的反应时间,而当需要小于约 6 小时的反应时间时,可以将反应温度增加至约 50℃。在另一个实施方案中,当在高于一种或多种反应物或溶剂的沸点下操作时,在足够压力下操作以将反应物至少部分维持在液相中,可能是优选的。

[0101] 在不同实施方案中,可以通过在反应混合物的低沸点组分的沸点下、任选地通过施加真空在低于大气压力下操作,其中至少一部分由低沸点组分的沸腾形成的蒸汽被冷凝,然后任选地将冷凝的蒸汽再循环到反应混合物,来控制本发明方法的反应温度。

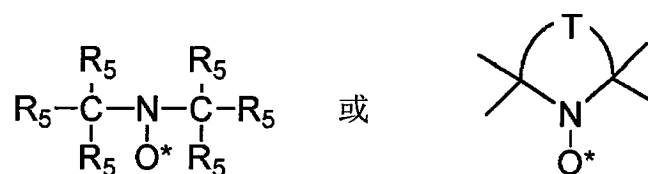
[0102] 在可能倾向于自由基聚合的二乙烯基芳烃的环氧化的情况下,一般可以使用低于约 70℃的温度以避免烯属双键的不想要的聚合,尽管在另一个实施方案中低于约 60℃的温度可能更优选。

[0103] 作为本发明的一部分,可以任选使用大量添加剂,包括例如自由基聚合抑制剂。例如,可以向本发明方法的任何步骤包括例如反应步骤、回收步骤和 / 或纯化步骤添加一种或多种自由基聚合抑制剂。抑制剂可以包括酚、氢醌、醌、芳香族硝基化合物、硝基酚、胺、亚硝基化合物、氮氧化物 (nitroxide) 或其混合物。

[0104] 可以在本发明中使用的自由基聚合抑制剂包括例如酚类例如 4-甲氧基酚、4-叔丁基儿茶酚或 2,6-二叔丁基-4-甲基酚,氢醌类例如 1,4-二羟基苯或 3,5-二叔丁基苯-1,2-二醇,醌类例如 1,4-苯醌或萘-1,2-二酮,芳香族硝基化合物例如 1,3-二硝基苯或 1,4-二硝基苯,硝基酚类例如 2-(仲丁基)-4,6-二硝基酚、4-甲基-2-硝基酚或 4-甲基-2,6-二硝基酚,胺类例如吩噻嗪、N1-苯基-N4-丙基苯-1,4-二胺、N-(1,4-二甲苯基)-N'-苯基-对苯二胺、N,N-二乙基羟基胺或 2,2,6,6-四甲基哌啶,亚硝基化合物例如 N-亚硝基苯基羟胺铵盐;氮氧化物化合物(在下文中详细描述),或其混合物。

[0105] 氮氧化物化合物是在本发明中特别有用的一类自由基聚合抑制剂。当在本文中使用术语“氮氧化物”与在本技术领域通常使用的术语“氨基氧基 (aminoxyl)”、“硝酰基”或“受阻胺硝酰自由基”同义。一般来说,氮氧化物是具有至少一个 NO* 基团的化合物,其中星号 * 表示未成对电子,并且氮原子与两个碳原子成键,所述碳原子都不连有氢原子。可用于本发明的氮氧化物化合物具有通用结构:

[0106]



[0107] 其中每个 R₅ 独立地是 1 至 18 个碳原子的烷基, T 是需要形成 5 或 6 环的基团。通过用连接基团将上述两个环结构通过 T 组成部分相连的同一分子中可以存在两个或以上

硝酰基。优选情况下,氮氧化物选自:

- [0108] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶(在本技术领域中也称为 TEMPO),
- [0109] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇(在本技术领域中也称为 4-羟基 TEMPO),
- [0110] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮,
- [0111] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丙氧基哌啶,
- [0112] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶,
- [0113] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-烯丙氧基-哌啶,
- [0114] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-乙酰胺基哌啶,
- [0115] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-(N-丁基甲酰胺基)哌啶,
- [0116] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基乙酰氧基)哌啶,
- [0117] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯,
- [0118] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基乙酸酯,
- [0119] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丁酸酯,
- [0120] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 2-乙基己酸酯
- [0121] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基辛酸酯,
- [0122] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基月桂酸酯,
- [0123] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯甲酸酯,
- [0124] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 4-叔丁基苯甲酸酯,
- [0125] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯,
- [0126] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯,
- [0127] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,
- [0128] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁基丙二酸酯,
- [0129] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)邻苯二甲酸酯,
- [0130] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)间苯二甲酸酯,
- [0131] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)对苯二甲酸酯,
- [0132] 双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氢对苯二甲酸酯,
- [0133] N,N'-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酰胺,
- [0134] N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺,
- [0135] N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-十二基琥珀酰亚胺,
- [0136] 2,4,6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪,
- [0137] 4,4'-亚乙基双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮),
- [0138] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2,3-二羟基丙氧基)哌啶,
- [0139] 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-羟基-4-氧杂戊氧基)哌啶,和
- [0140] 二叔丁基硝酰基。

[0141] 在一个优选实施方案中,可用于本发明的氮氧化物可以选自双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶及其混合物。

[0142] 可以使用来自于上述相同类别(例如氮氧化物)内的抑制剂的组合,或者可以使用来自于上述不同类别的抑制剂的组合,例如酚类抑制剂可以与氮氧化物组合使用。在一

个实施方案中,使用 4-叔丁基儿茶酚与双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯或 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇的组合来抑制反应中的自由基聚合,以制备二乙烯基芳烃二氧化物例如 DVBD0。

[0143] 在反应步骤中引入的自由基聚合抑制剂可以采取各种不同形式(例如采取其纯的形式的抑制剂或作为溶解在溶剂中的溶液)并使用各种添加方法(例如全部一次、连续或间歇)来添加。可用于本发明的抑制剂浓度以添加到反应中的总二乙烯基芳烃计,可以为例如约 0.01wt%至约 5wt%。在另一个实施方案中,优选情况下抑制剂的浓度以添加到反应中的总二乙烯基芳烃计,可以在约 0.1wt%至约 2.0wt%的范围内。

[0144] 抑制剂可以全部在反应开始时(加热之前)、间歇地(例如每 30 分钟)或连续地添加。可以使用添加方法的组合,例如全部抑制剂的一部分可以在反应开始时加入,剩余部分的抑制剂可以在反应期间连续加入。当间歇或连续添加抑制剂时,每次添加的全部抑制剂的比例可以是线性或非线性的。如果使用连续抑制剂添加,可以将添加停止一段时间,特别是对于反应结束时,这可能提供较高的抑制剂利用率而不牺牲目标产物收率。

[0145] 自由基聚合抑制剂可以以其纯的形式或作为在适合溶剂中的溶液导入。与抑制剂一起使用的溶剂可以是例如与上述相同的反应溶剂中的任一种或多种。例如,抑制剂可以作为在任何适合溶剂中的溶液来导入,所述溶剂包括例如水、甲醇、乙腈、烷基乙烯基芳烃单氧化物(例如乙基乙烯基苯单氧化物)、二乙烯基芳烃(例如二乙烯基苯)、二乙烯基芳烃单氧化物(例如二乙烯基苯单氧化物)、二乙烯基芳烃二氧化物(例如二乙烯基苯二氧化物)或其混合物。在一个实施方案中,抑制剂可以是例如 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇,并可以在反应步骤期间作为 20%水溶液导入。

[0146] 在一个优选实施方案中,添加到反应混合物的自由基聚合抑制剂的总量,以反应中添加的总二乙烯基芳烃计,可以为约 0.01wt%至约 5.0wt%。在另一个实施方案中,添加到反应混合物的自由基聚合抑制剂的总量,以反应中添加的总二乙烯基芳烃计,可以为约 0.1wt%至约 2.0wt%。自由基聚合抑制剂可以全部一次、间歇地、连续地或使用添加方法的组合向反应混合物添加,其中抑制剂可以以其纯的形式或在适合的溶剂中添加。

[0147] 在一个优选实施方案中,自由基聚合抑制剂可以包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶或 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的取代形式。在另一个实施方案中,自由基聚合抑制剂可以包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶、双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、4-叔丁基儿茶酚或其混合物。在另一个实施方案中,自由基聚合抑制剂可以包含双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯,其在反应过程中可以间歇或连续添加,向反应混合物添加的总量为例如以添加到反应中的总二乙烯基芳烃计约 0.1wt%至约 2.0wt%。在另一个实施方案中,自由基聚合抑制剂可以包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇,其在反应过程中可以间歇或连续添加,向反应混合物添加的总量为例如以添加到反应中的总二乙烯基芳烃计约 0.1wt%至约 2.0wt%。

[0148] 在另一个实施方案中,本发明的方法可以任选单独或与含氧气体组合地使用自由基抑制剂;或者所述方法可以单独使用含氧气体。一般来说,含氧气体可以是氧气-氮气混合物。在一个实施方案中,氧气-氮气混合物可以包含最高约 21%氧气,余量为氮气。在另一个实施方案中,含氧气体可以是氧气-氮气混合物,其包含最高约 10%氧气,余量为氮

气。一般来说,气体混合物的流速可以为每分钟约 0.01 至约 1.0 倍反应器总体积。

[0149] 在一个实施方案中,与使用其活性可能需要氧的自由基抑制剂相结合,所述方法的蒸汽相也可以包括最高约 21% 氧气,余量为氮气。在其他实施方案中,气体的氧含量一般可以最高约 21%,优选最高约 10%,更优选最高约 5%,余量为氮气或任选另一种惰性气体或惰性气体混合物。

[0150] 在另一个实施方案中,含氧气体可以直接导入到过程的液相中,任选使用搅拌来帮助气体在整个液相中的分散,以增加氧气在液相中的吸收。在一个优选实施方案中,含有约 5% 氧气、余量为氮气的气体组合物,被连续地导入反应中,直接导入液相。气体的流速可以为每分钟约 (0.01x 反应器总体积) 至每分钟约 (1.0x 反应器总体积)。在另一个更优选实施方案中,流速可以为每分钟约 (0.05x 反应器总体积) 至每分钟约 (0.5x 反应器总体积)。

[0151] 任选地,可以向初始反应混合物(在添加过氧化氢或预先形成的过氧羧酰亚胺酸之前)添加水,其量相对于初始反应混合物的重量,一般为约 1wt% 至约 8wt%。

[0152] 任选地,也可以与碱性化合物组合地向反应混合物添加缓冲剂,例如碱金属磷酸盐。可用于本发明的碱金属磷酸盐包括例如磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、无水或水合形式的磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 例如十二水合物 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 或其混合物。

[0153] 可以任选地向初始反应混合物加入螯合剂例如乙二胺四乙酸或其二碱金属盐(例如二钠盐),其量相对于过氧化氢的重量为约 0.01wt% 至约 1wt%。

[0154] 本发明的反应可以以各种方式进行,包括例如作为分批过程、半分批过程或连续过程,或其组合。在本发明中可以使用分批、间歇或连续反应方法;并且反应物可以以任何方便的次序导入到反应混合物中。在一个优选实施方案中,反应可以以 (i) 分批方式或 (ii) 连续方式来进行。当利用过氧羧酰亚胺酸环氧化剂的原位形成程序时,分批反应的一种有利方法包括向反应混合物加入过氧化氢,例如有利情况下,向待环氧化的二乙烯基芳烃化合物和有机腈在溶剂中的搅拌的混合物添加可商购的浓度为约 30% 至约 75% 的过氧化氢水溶液,所述溶剂含有足够的碱以将初始 pH 调整到符合本发明的范围之内。优选情况下,反应混合物可以被冷却,同时可以控制过氧化氢的进料速率,以维持所需反应温度。也可以根据需向反应混合物进料额外的碱,以将化合物的 pH 维持在符合本发明的范围之内。在可选实施方案中,在这种操作方法中,可以将全部量的碱性化合物在反应开始时添加到反应混合物。例如,碱式盐例如碳酸氢钠、苯酚钾、乙酸钠等或其混合物,可用于以这种方式维持反应的所需 pH。

[0155] 可选地,可以通过向提供有温度控制手段的搅拌反应器、适合情况下为压热釜,优选与所需碱一起装入预先形成的过氧羧酰亚胺酸和前述类型的适合溶剂,来进行反应。然后,可以将待环氧化的二乙烯基芳烃化合物进料到反应器中,根据需要使用或不使用额外的碱性化合物以将反应混合物的 pH 维持在优选范围内,直到反应器装料完成。对于上述任一种添加次序,通常可能希望在所有反应物已加入后将反应混合物在反应温度下继续搅拌一段时间以便促进所需的反应程度,任选加入额外的碱性化合物以将 pH 维持在优选范围之内。

[0156] 本发明的方法可以在上述类型的装置中连续进行,例如通过将如上所述的初始装

料进行部分反应,然后分开地向反应器连续加入二乙烯基芳烃化合物、过氧化氢和有机腈,以优选的量连续地或间歇地添加碱,同时连续或间歇地从反应器抽出含有二乙烯基芳烃二氧化物的反应过的混合物。通过使用连续搅拌釜反应器 (CSTR)、活塞流反应器 (PFR)、环流反应器或其组合,使用或不使用串联或并联的外部换热器,可以获得同样的有利结果。可以使用泵将反应混合物作为连续料流通过反应器进行流通,待环氧化的二乙烯基芳烃化合物、过氧化氢、腈和碱性化合物可以在分开的地点连续进料到所述料流中,所述分开的地点与在从反应器中移除含产物混合物之前可能已完成显著反应的反应混合物抽取点之间相隔足够距离。

[0157] 可选地,二乙烯基芳烃化合物可以沿着反应混合物通过管式或其他适合形式的反应器的流动路径,在隔开的位点处进料,在所述反应器中可以维持适合温度。温度控制可以通过外部冷却或混合物的挥发性组分的蒸发来实现,所述挥发性组分例如液化的气态烃类例如丁烷或异戊烷,其也可以至少部分用作反应物的溶剂和 / 或稀释剂,所述系统的压力受到调节,以使该挥发性组分在所需反应温度下蒸发。与前述的方法修改中相同,所使用的过氧化氢溶液和 / 或碱溶液可以优选分开地,在待环氧化的二乙烯基芳烃化合物的进料点之间的中间点处进料到反应混合物料流中。在任一种这些操作方法中,预先形成的过氧羧酰亚胺酸的进料料流可以代替过氧化氢和腈料流。有利情况下,过氧羧酰亚胺酸环氧化剂可以作为其中产生有它的粗反应混合物来进料,优选处于前述环氧化反应优选进行的碱性 pH 下。

[0158] 通过本发明的方法生产的二乙烯基芳烃二氧化物可以以任何适合的方式从反应混合物中回收,需要考虑这些化合物的反应性质,特别是环氧化物环在水性介质中、在中性条件下缓慢并且在酸性或碱性条件下更快速经历水化或醇解的倾向。回收二乙烯基芳烃二氧化物产物的一种适合的方法可以通过蒸馏。蒸馏方法在一个实施方案中可用于获得纯度高于约 80% 的二乙烯基苯二氧化物产物,在另一个实施方案中用于获得纯度高于约 90% 的二乙烯基苯二氧化物产物,或者在另一个实施方案中用于获得纯度高于约 95% 的二乙烯基苯二氧化物产物。

[0159] 取决于二乙烯基芳烃二氧化物和可能作为联产物与其一起获得的酰胺的相对沸点,可以在蒸馏掉二乙烯基芳烃二氧化物之前或之后回收酰胺。例如,在接近中性条件下使用减压进行闪蒸,可能是用于回收带有或不带有酰胺的环氧化物的优选方法。

[0160] 在另一个实施方案中,萃取然后蒸馏可能是可用于回收二乙烯基芳烃二氧化物的另一种方法。在二乙烯基芳烃二氧化物产物蒸馏之前,萃取对分离水溶性酰胺联产物可能特别有效。例如,当使用乙腈制备过氧乙酰亚胺酸环氧化剂时,作为联产物形成乙酰胺。乙酰胺可以通过萃取与二乙烯基芳烃二氧化物基本上分离。优选可以将反应混合物用额外的水稀释,然后用水不溶性有机萃取溶剂进行萃取,得到 (i) 含有大多数乙酰胺和甲醇或其他水溶性反应溶剂的水层;以及 (ii) 具有大多数二乙烯基芳烃二氧化物产物的有机层。

[0161] 可用于本发明的有机萃取溶剂可以包括氯化的有机溶剂、醚类、芳香族烃类、酮类、酯类或其混合物。适合的有机萃取溶剂包括例如氯化的有机溶剂如氯仿和二氯甲烷,醚类例如二乙醚,芳香族烃类例如苯和甲苯,酮类例如 4- 甲基戊酮,酯类例如乙酸乙酯或其混合物。有机溶液中的二乙烯基芳烃二氧化物产物可以任选用水洗涤,以除去任何痕量水溶性杂质,然后可以通过蒸馏除去萃取溶剂,产生含有至少大于组合物中存在的约 50wt %

二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基芳烃二氧化物粗产物,其可以原样使用或进一步纯化,以提高产物组合物中二乙烯基芳烃二氧化物例如 DVBD0 的量。

[0162] 上述用于纯化本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的方法的一个实施方案,包括例如如下步骤:(1)用水稀释反应混合物,(2)用水不溶性萃取溶剂例如氯仿、二氯甲烷、二乙醚、苯、甲苯等萃取反应混合物,(3)用水洗涤得到的二乙烯基芳烃二氧化物-溶剂层,(4)通过蒸馏除去萃取溶剂和残留的水,以获得二乙烯基芳烃二氧化物粗产物,以及然后任选地(5)蒸馏二乙烯基芳烃二氧化物粗产物以获得高纯度二乙烯基芳烃二氧化物。过滤可以任选与本发明组合使用,或在反应或纯化步骤的任何点处使用,以分离任何固体杂质。例如,在苯甲酰胺作为联产物的情况下,苯甲酰胺可能在萃取步骤中沉淀,并可以使用过滤从二乙烯基芳烃二氧化物中除去苯甲酰胺。

[0163] 可以使用任何熟知的适合手段来蒸馏二乙烯基芳烃二氧化物粗产物,包括例如闪蒸。在一个实施方案中,蒸馏可以在例如下列条件下进行:一般来说,在一个实施方案中,蒸馏可以在约 60℃ 至约 280℃ 的温度下进行,在另一个实施方案中在约 90℃ 至约 200℃、在另一个实施方案中在约 100℃ 至约 195℃、在另一个实施方案中在约 130℃ 至约 170℃ 的温度下进行。蒸馏的压力在一个实施方案中一般可以为约 10Pa 至约 93000Pa,在另一个实施方案中为约 10Pa 至约 13000Pa,在另一个实施方案中为约 10Pa 至约 3300Pa,在另一个实施方案中为约 10Pa 至约 2600Pa。

[0164] 纯化蒸馏可以在本领域的技术人员已知的设备中进行,所述设备包括例如刮膜蒸发器、降膜蒸发器、蒸馏塔、分批蒸馏等或其组合。本发明的蒸馏/纯化步骤可以包括分批方法、半分批方法、连续方法或其组合。

[0165] 本发明的二乙烯基芳烃二氧化物产物在纯化(例如蒸馏)步骤期间的长时间热处理可能导致低聚体形成,包括低聚体例如在反应步骤中产生的环氧化物的二聚体、三聚体和/或四聚体。为了避免低聚体形成,纯化可以在真空条件下以较低温度进行较长时间,或在闪蒸条件下以较高温度进行较短时间。

[0166] 在蒸馏过程中使用持续加热从二乙烯基芳烃二氧化物产物形成的低聚体可能导致含有低聚体的二乙烯基芳烃二氧化物变得太粘稠而不能流出加工装置的状况,并且也可能引起二乙烯基芳烃二氧化物产物回收的损失。因此,在一个任选实施方案中,可以向通过纯化过程的进料料流添加足够量的“高沸点锅炉(high boiling point pot boiler)”化合物,以维持加工料流在本发明中使用的设备中的可流动性。例如,为了维持加工料流的可流动性性质,高沸点锅炉化合物的添加量一般可以为约 5wt% 至约 50wt%,优选为约 5wt% 至约 40wt%,更优选为约 10wt% 至约 35wt%,更优选为约 20wt% 至约 30wt%。可用于本发明的高沸点锅炉化合物一般在 1atm(101325Pa) 下具有高于约 280℃ 的沸点,以及 25℃ 下约 < 20Pa 的蒸汽压。

[0167] 适用于本发明的锅炉化合物的实例包括例如矿物油,液体环氧树脂例如 DERTM 383 和 DERTM 331(The Dow Chemical Company 的商标),传热流体例如 Thermia-CTM(Shell Company 的商标)、Dowtherm MXTM(The Dow Chemical Company 的商标)和 Dowtherm TTM(The Dow Chemical Company 的商标)或其混合物。任选地,前述抑制剂及其组合的实施方案可以添加到纯化步骤或装置中,以防止二乙烯基芳烃二氧化物产物中残留的烯属双键的聚合。

[0168] 反应溶剂以及反应流出物中存在的未反应腈和任选使用的萃取溶剂,可以从本发

明方法的任何料流中回收,包括例如:(1)从反应混合物本身回收;(2)从萃取获得的水层和水洗液回收;(3)从萃取的有机层或水洗液回收;以及(4)从蒸馏前的二乙烯基芳烃二氧化物粗产物回收。反应和/或萃取溶剂和腈的回收可以通过本技术领域任何熟知的手段来实现,但是优选可以通过蒸馏进行。

[0169] 本发明反应的回收的酰胺联产物可以在许多已知方式中用作有价值的化合物。在一个实施方案中,可以优选将酰胺联产物转变成腈,其可以再循环到过程中以制备可用于本发明方法的更多过氧羧酰亚胺酸环氧化剂。有多种方法可用于将酰胺转变成腈,例如可以将酰胺与五氧化磷或五氯化磷进行反应的方法。可用于将酰胺转变成腈的其他方法描述在 Beller 等, *Chemical Communications*, (2009), p 4883; 和 Kologrivova 等, *Maslozhirovaya Promyshlennost*, (1978), vol. 11, pp 37-38 中,其各自在此引为参考。

[0170] 在本发明方法的一个实施方案中,过氧羧酰亚胺酸可以如前所述原位产生。本发明的方法还可以包括例如下述步骤:(1)回收并再循环所有在反应或萃取步骤中使用的溶剂;(2)将二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物和/或二乙烯基芳烃二氧化物作为分开的料流回收;(3)将反应的酰胺联产物与二乙烯基芳烃二氧化物产物分离;(4)将酰胺转变成腈;和/或(5)将转化成的腈在环氧化过程中再循环。在过程中形成的任何二乙烯基芳烃单氧化物可以再循环到反应,以将二乙烯基芳烃单氧化物进一步转变成二乙烯基芳烃二氧化物,或任选地,可以将二乙烯基芳烃单氧化物作为分开的产物料流从过程中取出。此外,本文中描述的任何添加剂的使用,可以与本发明的方法组合使用。

[0171] 参考图 1,该图显示了用数字 10 总体指示的本发明方法的一个实施方案,其包括二乙烯基芳烃进料流 31、过氧化氢水溶液进料流 32、碱性化合物进料流 33、腈化合物进料流 34、自由基聚合抑制剂进料流 35、含氧气体混合物进料流 36 和反应溶剂进料流 37;所有进料流都进料到反应装置,在这里是反应器 30,用于进行本发明的反应。来自于反应器 30 的产物料流 38 可以作为进料流 38 导入分离/回收装置,在这里是装置 40,其中二乙烯基芳烃二氧化物产物料流 41 与其他反应组分分离,并从装置 40 回收。例如,反应组分可以在装置 40 中与二乙烯基芳烃二氧化物产物分离,并被送往另一个加工装置,回收、净化和/或再循环例如酰胺料流 42、腈料流 43、水料流 44 和溶剂料流 45。任何再循环料流可能需要定期或连续净化,以限制杂质的积累。也可以从装置 40 移除水性废物料流 46,并将其送往废物回收装置(未显示)。

[0172] 然后将来自于装置 40 的产物料流 41 作为进料流 41 导入纯化过程/装置,在这里是装置 50;其中将产物进一步纯化以形成离开装置 50 的纯化的产物料流 51。也可以将有机废物料流 52 从装置 50 移除并送往有机废物回收装置(未显示)。从装置 50 离开的料流 53 可以含有二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物;并且所述料流 53 可以被纯化,以形成二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物的纯化的产物料流(未显示)。此外,被纯化后的纯化的料流可以被送往其他加工装置,回收、净化和/或再循环。

[0173] 再次参考图 1,在另一个任选实施方案中,离开装置 40 的一部分或所有酰胺料流 42 可以通过料流 42a 被送往转化装置,在这里是装置 60;其中酰胺料流可以通过已知方式被转化成腈;随后可以将来自于装置 60 的转化的腈料流 61 通过进料流 61 再循环到反应器 30。在可选实施方案中,来自于装置 60 的废物料流 62 可以离开装置 60,并任选被送往其他

加工或处理装置。

[0174] 现在参考图 2, 该图显示了用数字 20 总体指示的本发明方法的另一个实施方案, 其包括二乙烯基芳烃进料流 31、过氧化氢水溶液进料流 32、碱性化合物进料流 33、腈进料流 34、自由基聚合抑制剂进料流 35、含氧气体混合物进料流 36 和反应溶剂进料流 37; 所有进料流都被进料到反应装置, 在这里是反应器 30, 用于进行本发明的反应。在本实施方案中, 来自于反应器 30 的产物料流 38 可以作为进料流 38 导入萃取 / 水洗装置, 在这里是装置 70; 其中二乙烯基芳烃二氧化物产物料流 71 在装置 70 中与其他反应组分分离并进行水洗。例如, 将萃取溶剂料流 72 和水料流 73 进料到装置 70 中以进行萃取 / 水洗。然后例如, 在装置 70 中通过萃取将反应组分与二乙烯基芳烃二氧化物产物分离, 并送往另一个加工装置, 回收、净化和 / 或再循环例如酰胺料流 74、腈料流 75、水料流 76 和萃取溶剂料流 77。任何再循环料流可能需要定期或连续净化, 以限制杂质的积累。也可以从装置 70 移除水性废物料流 78, 并将其送往废物回收装置 (未显示)。

[0175] 然后将来自于装置 70 的产物料流 71 作为进料流 71 导入萃取溶剂回收装置, 在这里是装置 80; 其中产物料流 81 离开装置 80, 并且其中产物中的萃取溶剂可以被分离并通过萃取溶剂料流 82 送去进一步加工。

[0176] 然后将来自于装置 80 的产物料流 81 导入纯化过程 / 装置, 在这里是装置 90; 其中将产物料流 81 进一步纯化以形成离开装置 90 的纯化的产物料流 91。也可以将有机废物料流 92 从装置 90 移除并送往有机废物回收装置 (未显示)。从装置 90 离开的料流 93 可以含有二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物; 并且所述料流 93 可以被纯化, 以形成二乙烯基芳烃单氧化物、烷基-乙烯基-芳烃单氧化物或其混合物的纯化的产物料流 (未显示)。此外, 被纯化后的纯化的料流可以被送往其他加工装置, 回收、净化和 / 或再循环。

[0177] 再次参考图 2, 在另一个任选实施方案中, 离开装置 70 的一部分或所有酰胺料流 74 可以通过料流 74a 被送往转化装置, 在这里是装置 60; 其中酰胺料流可以通过已知手段被转化成腈, 随后可以将来自于装置 60 的转化的腈料流 61 通过进料流 61 再循环到反应器 30。在可选实施方案中, 来自于装置 60 的废物料流 62 可以离开装置 60, 并任选被送往其他加工或处理装置。

[0178] 本发明的上述方法可以包括本技术领域的技术人员熟知的用于加工本发明方法的一种或多种流出物或料流的装置、仪器和设备的一种或多种组合, 包括例如任何种类的容器; 例如反应器包括批式反应器、半批式反应器、CSTR、管式反应器或其组合; 分离器 (批式、半批式或连续) 包括例如汽提釜、蒸馏塔、萃取装置、过滤装置、闪蒸器、蒸发器、离心机、搅拌器; 冷凝器; 管; 管线; 热交换器; 储存罐; 泵; 压缩机; 阀门; 法兰; 在任何上述装置内使用的任何内部元件例如柱填充物; 以及本技术领域熟知的用于加工本发明的产品和 / 或用于在其他方法中消耗这些产品的任何其他设备或接头。

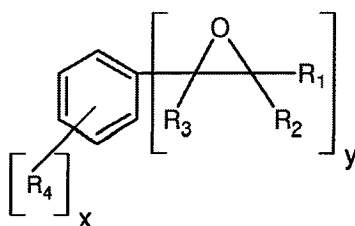
[0179] 通过本发明的方法制备的二乙烯基芳烃二氧化物, 特别是源自于二乙烯基苯的二乙烯基芳烃二氧化物例如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 是一类双环氧化物, 其与常规环氧树脂相比具有相对低的液体粘度, 但具有更高的刚性。

[0180] 通过本发明的方法制备的二乙烯基芳烃二氧化物, 可以包含例如在任何环位置中带有两个乙烯基的任何取代或未取代的芳烃核。二乙烯基芳烃二氧化物的芳烃部分可以

由苯、取代的苯或（取代的）环-环化苯或同系键合的（取代）苯或其混合物构成。二乙烯基芳烃二氧化物的二乙烯基芳烃部分可以是邻、间、对位异构体或其任何混合物。其他取代基可以由抗氧化基团构成，所述抗氧化基团包括饱和烷基、芳基、卤素、硝基、异氰酸酯或 R' O-，其中 R' 可以与上面所定义的相同。环-环化苯可以包括萘、四氢化萘等。同系键合的（取代）苯可以包括联苯、二苯醚等。

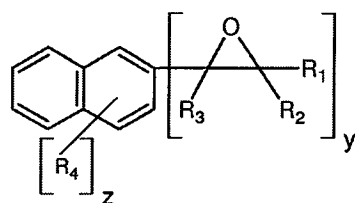
[0181] 通过本发明的方法制备的二乙烯基芳烃二氧化物可以用下面的通用化学结构 V-VIII 总体描述：

[0182]



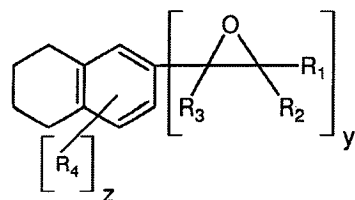
[0183] 结构 V

[0184]



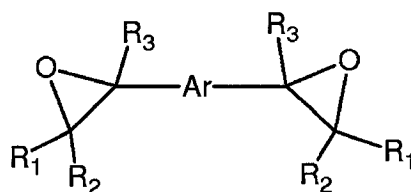
[0185] 结构 VI

[0186]



[0187] 结构 VII

[0188]



[0189] 结构 VIII

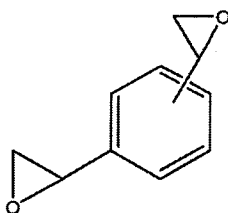
[0190] 在上述本发明的二乙烯基芳烃二氧化物产物的结构 V、VI、VII 和 VIII 中，每个 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自可以是氢、烷基、环烷基、芳基或芳烷基，其中烷基、环烷基、芳基和芳烷基可以具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至 4 个碳原子；或抗氧化基团，其包括例如卤素、硝基、异氰酸酯；或 R' O- 基团，其中 R' 可以是具有 1 至约 18 个碳原子、优选 1 至 4 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基；x 可以是 0 至 4 的整数；y 可以是大于或等于 2 的整数；x+y 可以是小于或等于 6 的整数；z 可以是 0 至 6 的整数；z+y 可以是小于或等于 8 的整数；并且 Ar 是芳烃片段，包括例如 1,3-亚苯基。

[0191] 通过本发明的方法生产的二乙烯基芳烃二氧化物产物,取决于原料中烷基-乙烯基-芳烃的存在,可以包括例如烷基-乙烯基-芳烃单氧化物。二乙烯基芳烃二氧化物的结构以及结构异构体的组成,由所使用的二乙烯基芳烃原料决定。环氧化烯键的反应,当反应物被转化时一般不影响反应物的异构体分布。

[0192] 在本发明的一个实施方案中,通过本发明的方法生产的二乙烯基芳烃二氧化物可以包括例如二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基联苯二氧化物、二乙烯基二苯醚二氧化物及其混合物。

[0193] 在本发明的优选实施方案中,在环氧树脂制剂中使用的二乙烯基芳烃二氧化物可以是例如 DVBD0。最优选情况下,可用于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物组分包括例如由下面的结构 IX 的化学式所表示的 DVBD0:

[0194]



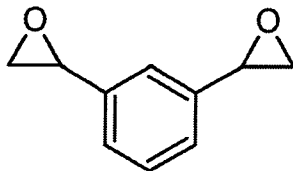
[0195] 结构 IX

[0196] 上述 DVBD0 化合物的化学式可以如下: $C_{10}H_{10}O_2$; DVBD0 的分子量约为 162.2; DVBD0 的元素分析为约: C, 74.06; H, 6.21; O, 19.73, 环氧当量为约 81g/mol。

[0197] 二乙烯基芳烃二氧化物、特别是源自于二乙烯基苯的二氧化物例如 DVBD0,是与常规环氧树脂相比具有相对低液体粘度,但是具有较高刚性和交联密度的双环氧化物类型。

[0198] 下面的结构 X 说明了可用于本发明的 DVBD0 的优选化学结构的实施方案:

[0199]



[0200] 结构 X

[0201] 下面的结构 XI 说明了可用于本发明的 DVBD0 的优选化学结构的另一个实施方案:

[0202]



[0203] 结构 XI

[0204] 当通过本发明的方法制备 DVBD0 时,可以获得三种可能异构体中的一种:邻位、间位和对位异构体。因此,本发明包括单独由上述结构的任一种所说明的 DVBD0,或作为其混合物。上面的结构 X 和 XI 分别显示了 DVBD0 的间位异构体 (1,3-DVBD0) 和 DVBD0 的对位异构体 (1,4-DVBD0)。邻位异构体罕见;并且通常 DVBD0 一般大部分以约 9:1 至约 1:9 范围内的间位异构体 (结构 X) 与对位异构体 (结构 XI) 的比例产生。作为一个实施方案,

本发明优选包括约 6 : 1 至约 1 : 6 范围内的结构 X 与结构 XI 的比例,并且在另一个实施方案中,结构 X 与结构 XI 的比例可以为约 4 : 1 至约 1 : 4 或约 2 : 1 至约 1 : 2。

[0205] 二乙烯基芳烃二氧化物的结构以及结构异构体的组成,由所使用的二乙烯基芳烃原料决定。在一个实施方案中,二乙烯基苯原料中的间位 : 对位异构体比例一般优选为约 9 : 1 至约 1 : 9 范围内。在另一个实施方案中,二乙烯基苯原料可以为约 6 : 1 至约 1 : 6,在另一个实施方案中为约 4 : 1 至约 1 : 4,在另一个实施方案中为约 2.5 : 1 至约 1 : 2.5,或者在另一个实施方案中为约 1.5 : 1 至约 1 : 1.5。在优选实施方案中,二乙烯基苯与二乙烯基苯二氧化物两者的间位 : 对位异构体比例可以在约 9 : 1 至约 1 : 9 的比例范围内,在另一个实施方案中,二乙烯基苯与二乙烯基苯二氧化物两者的间位 : 对位异构体比例可以在约 2.5 : 1 至约 1 : 2.5 的比例范围内。

[0206] 原料也可能含有杂质,包括但不限于乙基乙烯基苯 (EVB)、萘、多乙基苯 (例如二乙基苯、三乙基苯、四乙基苯、五乙基苯、二苯基乙烷、其他烷基化苯和较高分子量油类)、自由基抑制剂或其混合物。进料的二乙烯基苯含量在一个实施方案中可以大于 55%,在另一个实施方案中大于 63%,在另一个实施方案中大于 80%,在另一个实施方案中大于 90%,或在另一个实施方案中大于 95%。被产生并且必须被分离以获得较高纯度 DVBD0 的联产物 EVBO 的量,由 DVB 原料的组成所决定。在一个优选实施方案中,二乙烯基芳烃原料的纯度可以高于约 80%。

[0207] 在一个实施方案中,本发明的方法可能特别适合用于制备二乙烯基苯二氧化物这种低粘度液体环氧树脂。通过本发明的方法生产的二乙烯基芳烃二氧化物在 25℃ 下的粘度,一般在约 10mP-s 至约 100mP-s、优选为约 10mP-s 至约 50mP-s、更优选为约 10mP-s 至约 25mP-s 的范围内。

[0208] 有利情况下,本发明的二乙烯基芳烃二氧化物的利用可能有利的是它们的热稳定性,其允许它们在适中温度 (例如约 100℃ 至约 200℃) 下制剂或加工长达数小时 (例如至少约 2 小时) 而不会低聚或均聚。在制剂或加工期间的低聚或均聚,可能表现为粘度或胶凝 (交联) 的显著增加。本发明的二乙烯基芳烃二氧化物具有足够的热稳定性,使得它们在适中温度下制剂或加工期间不经历粘度或胶凝的显著增加。

[0209] 本发明的二乙烯基芳烃二氧化物产物可用于制备环氧树脂组合物或制剂,其进而可用于制备涂料、薄膜、胶粘剂、层压片、复合材料、电子器件等形式的热固性或固化产物。

[0210] 总的来说,作为本发明的示例,基于本发明的二乙烯基芳烃二氧化物产物的树脂组合物可用于浇铸、灌封、封装、模塑和工具制造。例如,本发明可用于电铸造应用、用于塑料模制和工具制造以及用于制造复合材料部件。

[0211] 可以向本发明的树脂组合物添加各种任选添加剂,包括例如其他树脂、稳定剂、填充剂、增塑剂、催化剂钝化剂等,及其混合物。

[0212] 在本发明中使用的任选添加剂的浓度,一般可以在 0wt% 至约 99.9wt%、优选约 0.1wt% 至约 99.9wt%、更优选约 1wt% 至约 99wt%、最优选 2wt% 至约 98wt% 的范围内。

实施例

[0213] 下面的实施例和比较例进一步详细地说明本发明,但是不应被解释为限制了本发明的范围。

[0214] 在实施例 1-10 中使用的原材料如下：二乙烯基苯 (DVB), 80% 工业级, 从 Aldrich 获得；乙腈 (**Optima®**级), 从 Fisher Scientific 获得；甲醇 (**Optima®**级), 从 Fisher Scientific 获得；过氧化氢水溶液, 以重量计 ~ 50%, 从 Aldrich 获得 (产品号 516183)；氢氧化钠 (NaOH) 溶液, 浓度为 1.0N, 从 Ricca Chemical Co. 获得 (产品号 7450-32)；碳酸氢钠从 Fisher Scientific 获得；碳酸氢钾从 Aldrich 获得；氯仿 (**Optima®**级) 从 Fisher Scientific 获得。

[0215] 实施例 1-10 中的收率如下计算：

[0216] 以装料的二乙烯基苯计的 DVBDO 百分产率

[0217] DVBDO 以克计的收率, 从萃取入氯仿中并随后水洗后获得的反应粗产物的质量, 和通过内标气相色谱 (GC) 方法测量到的粗产物中存在的 DVBDO 的重量比率来计算。用于计算以装料的二乙烯基苯计 DVBDO 的百分产率的公式可以写为如下：

[0218] $\text{DVBDO 收率 (克)} = (\text{水洗后粗产品的重量}) \times (\text{粗产品中 DVBDO 的重量比率})$ 。

[0219] 以装料的 DVB 计 DVBDO 的理论收率, 克 = $[(\text{装料的 DVB 试剂的重量}) \times (\text{试剂中 DVB 的重量比率}) / (130.2 \text{ g DVB/mol})] \times 162.2 \text{ g DVBDO/mol}$ 。

[0220] $\text{DVBDO 得率 (\%)} = (\text{DVBDO 得率, 克} / \text{DVBDO 理论得率, 克}) \times 100\%$ 。

[0221] 以装料的过氧化氢计的环氧化物的百分产率

[0222] 产生的总环氧化物, 摩尔 = $[(\text{产生的 DVBDO, 克}) / (162.2 \text{ g/mol})] \times 2 + (\text{产生的 EVBO, 克}) / (148 \text{ g/mol}) + (\text{产生的 DVBM0, 克}) / (146 \text{ g/mol})$, 其中产生的 DVBDO、EVBO 和 DVBM0 的质量从水洗后的粗产物重量乘以通过 GC 重量百分数分析测定的组分的重量比率来确定。

[0223] 以装料的过氧化氢计的环氧化物的百分产率 = $[(\text{产生的总环氧化物, 摩尔}) / \text{装料的过氧化氢, 摩尔}] \times 100\%$ 。

[0224] 使用气相色谱分析 DVB、EVBO、DVBM0 和 DVBDO 浓度的方法：

[0225] 使用装备有火焰离子化检测器、自动进样器、氦气载气和 ChemStation 软件的 Agilent HP-6890 Plus 系列气相色谱仪 (GC) 进行 GC 分析。

[0226] GC 操作条件

[0227] 柱：DB-1301 (30m 长乘以 0.250mm 内径乘以 1.00 μm 薄膜厚度)。

[0228] 方式：恒流

[0229] 初始柱流速：1.1mL/分钟 (mL/min)

[0230] 初始压力：~ 13.75psi

[0231] 检测器温度：300°C

[0232] 进样温度：280°C

[0233] 进样体积：1 微升

[0234] 气体流速：

[0235] o 氢气流速：40mL/min

[0236] o 空气流速：450mL/min

[0237] o 方式：恒定柱 + 尾吹流量

[0238] o 复合流速：45mL/min

[0239] o 氮气流速

[0240] 总流速：~ 58mL/min

[0241] 分流流速：~ 55mL/min

[0242] 分流比：50 : 1

[0243] GC 温度程序

[0244] 初始温度 60℃，保持 1 分钟，然后以 10℃ / 分钟的速率匀速升温至 150℃，以 2℃ / 分钟的速率匀速升温至 180℃，保持 5 分钟，然后以 10℃ / 分钟的速率匀速升温至 250℃，并保持 15 分钟。

[0245] GC 校准：

[0246] 使用多水平内标校准来获得组分的定量。二甘醇二甲醚（双-2-甲氧基乙醚）作为内标。制备了具有下表中所示的重量百分组成的标准品，然后加入以总组分重量计 1.0wt% 的二甘醇二甲醚。在下面列出的组分中，m- 和 p- 分别表示间位和对位异构体。

[0247]

组分	标准品 1 wt%	标准品 2 wt%	标准品 3 wt%
m-EVB	0.0022	0.0107	0.1087

[0248]

p-EVB	0.0017	0.0082	0.0831
m-DVB	0.0117	0.0563	0.5711
p-DVB	0.0050	0.0244	0.2470
m-EVBO	0.3373	3.2768	7.0273
p-EVBO	0.1923	1.8719	4.0117
m-DVBDO	0.2842	8.9720	14.6279
p-DVBDO	0.0957	3.0324	4.9416
MeOH	0.0213	1.0134	4.8282
乙腈	0.0215	0.5714	4.8673
乙酰胺	0.0500	0.1027	0.4963
氯仿	98.9556	80.7568	57.6050

[0249] 使用上面的 GC 方法对标准品进行分析。使用 Agilent ChemStation 软件产生具有每种组分和内标的量 / 面积比率的 GC 校准表。通过软件计算通过校准点的线性直线的方程。从每种组分的校准方程获得该组分的响应因子。为了对未知样品进行定量，从未知样品中组分的响应、未知样品中内标的响应、添加到未知样品的内标的实际量以及从校准方程计算的组分的响应因子，通过 ChemStation 软件计算每种组分的实际量。这种计算方法可以在 Agilent (以前的 Hewlett Packard Company) 的 ChemStation 软件的产品文献中

找到。

[0250] GC 样品制备

[0251] 使用下列两种类型的样品制备：

[0252] (1) 标准 GC 样品制备

[0253] (2) 氯仿萃取 GC 样品制备

[0254] 用于上述每种制备的程序如下所述。

[0255] 标准 GC 样品制备

[0256]

步骤	操作
1	使用 4 位天平称量 1-2 g 样品到 1 或 2 微量(dram)小管中。记录重量。
2	向样品添加 1%二甘醇二甲醚（例如 0.01-0.02 g）。记录二甘醇二甲醚的重量至第四小数位。
3	将样品良好混合，然后通过 GC 分析样品。将上面记录的重量输入到 ChemStation 序列中。

[0257] 氯仿萃取 GC 样品制备

[0258] 通过直接进样进行的反应样品分析由于复杂的样品基质而给出错误结果，因此将萃取的 GC 样品制备物用于反应样品。程序如下：

[0259]

步骤	操作
1	从反应器取~1 g 搅拌良好的反应样品，并将样品转移到 3 或 4 微量小管中。 记录重量至第 4 位。
2	向样品加入等重量 (~1 g) 的水。
3	向样品加入等重量 (~1 g) 的 CHCl_3 。
4	将样品温和混合至少 1 分钟，然后将样品离心以快速分离水和有机层。
5	将下方有机层吸取到单独小管中，并记录重量至第 4 位。
6	向有机层样品加入 1-2% 二甘醇二甲醚（例如 0.02x 来自步骤 5 的有机层的重量），并将二甘醇二甲醚的重量记录至第 4 位。
7	将样品良好混合，然后通过 GC 分析样品。
8	样品重量和结果的解释： 将有机层重量作为样品重量并将二甘醇二甲醚重量作为 ISTD 重量输入到 ChemStation 序列表中。通过（有机层的重量/原始反应样品的重量）计算倍增因数。将 DVB、EVB、

[0260]

	EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的结果乘以倍增因数，得到萃取之前反应样品中这些组分的浓度。
--	--

[0261] 下表描述了不同类型的样品使用的 GC 样品制备方法。

[0262]

样品类型	样品制备和报告的结果
反应样品:	氯仿萃取 GC 样品制备 报告 DVB、EVB、EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的重量百分率
来自萃取和水洗的有机和水层:	标准 GC 样品制备 报告所有校准过的组分的重量百分率
溶剂汽提后的有机层:	标准 GC 样品制备 报告所有校准过的组分的重量百分率
蒸馏过的产品:	标准 GC 样品制备 报告所有校准过的组分的重量百分率和面积百分率

[0263] 粗品 DVBD0 中重质物百分率的分析方法

[0264] 使用凝胶渗透色谱 (GPC) 方法来测量反应产物中重质物的浓度 (wt%)。重质物百分率被定义为比二乙烯基苯二氧化物更大的分子以重量百分率计的浓度。方法概述如下。

[0265] GPC 柱 :50 Å, 具有 5 μm 粒子, 长度为 300mm, 直径为 7.5mm ;购自 Polymer Labs

[0266] 进样量 :100 μL

[0267] 柱和检测器温度 :40℃

[0268] 洗脱液 :四氢呋喃 (THF)

[0269] 检测器 :折光率 (RI)

[0270] 参比标准品 :21000g/mol 的聚苯乙烯 (PS)

[0271] 将 GPC 色谱图中在 DVBD0 之前洗脱的所有峰的面积加在一起得到重质物的总面积计数。假设重质物具有与苯乙烯相同的折射率。通过 5000ppm PS 标准品的连续稀释制备一系列不同浓度的标准溶液。使用来自于标准品进样的 RI 面积来产生线性校准图。将 RI 面积对 PS 浓度的最佳拟合线的方程进行重排,以解出 PS 浓度。

[0272] 在分析之前,将反应混合物样品如上面在 GC 分析步骤中所述用氯仿进行萃取,并通过 GPC 分析来自于萃取液的氯仿层的重质物百分率。使用与约 2.0g THF 良好混合的约 1.0g 萃取液,然后在进样之前通过 0.2 微米滤器过滤,来制备用于分析的反应混合物的氯仿萃取液样品。

[0273] GPC 倍增因数通过下述方程来计算 :

[0274] (萃取液的重量 +THF 的重量)/萃取液的重量。

[0275] 通过将重质物的总面积计数代入校准方程,来确定选样样品中的重质物浓度。通过将进样样品中的重质物浓度 (wt%) 乘以 GPC 倍增因数并乘以氯仿萃取制备物的倍增因数,获得反应混合物中的重质物浓度 (wt%)。

[0276] 过氧化氢浓度的分析方法

[0277] 将称重至第 4 小数位的 0.1-1 克反应混合物样品置于 250mL 烧瓶中。加入冰醋酸

(5mL), 然后加入 40mL 去离子水。接下来向烧瓶加入约 2 克 (g) 碘化钠。将混合物在具有适中的热的加热板上搅拌。向烧瓶加入少量 (4g) 干冰。继续搅拌到干冰被消耗掉。向烧瓶加入另外 120mL 水, 然后使用装备有 DM140-SC 电极的 MettlerToledo DL55 自动滴定仪, 用 0.1N 硫代硫酸钠溶液将该溶液滴定至终点。样品中过氧化氢的重量百分率如下计算: [0278]

$$H_2O_2 \text{ 的 wt\%} = \left(\frac{Na_2S_2O_3 \text{ 的体积, mL} \times N_{Na_2S_2O_3} \times 34/2}{\text{样品的 wt, g} \times 1000} \right) \times 100$$

[0279] 实施例 1

[0280] 在本实施例 1 中使用的二乙烯基苯 (DVB) 含有 80% 的 DVB 和 20% 的乙基乙烯基苯 (EVB)。在 1-L 5 颈圆底烧瓶中装入二乙烯基苯 (105g, 0.645mol DVB, 0.159mol EVB)、乙腈 (88.1g, 2.1453 摩尔) 和甲醇 (210.1g)。反应烧瓶装备有与 Fisher Scientific **accumet®** AR15pH 计相连的 Thermoscientific#8272BN pH 探针。将混合物剧烈搅拌, 将得到的溶液加温至 50°C, 然后同时开始添加 51% H_2O_2 溶液 (72.1g, 1.0807mol) 和 1N NaOH 溶液。 H_2O_2 在 2 小时的时间段中加入, 同时将反应温度维持在 50°C, 并以足以将 pH 维持在 11.0±0.2 的速率加入 NaOH 溶液。在过氧化物进料完成后, 混合物含有 0.72wt% 过氧化物。将混合物在 50°C 和 pH 10.0–11.0 下继续消化 3 小时, 此时过氧化物为 0.06wt%。将混合物用 500mL 水稀释, 并用 210g 氯仿萃取三次。将合并的萃取液用水 (240g) 洗涤两次, 得到 657.7g 粗产品, 根据 GC 内标分析, 其含有 9.1g 未反应的 DVB、5.39g 未反应的 EVB、14.0g 乙基乙烯基苯氧化物 (EVBO)、40.28g 二乙烯基苯单氧化物 (DVBM0) 和 34.4g DVBD0。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 10.8%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 33%, DVBM0 收率为 43%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 74%。

[0281] 实施例 2

[0282] 使用实施例 1 中所述的程序, 将 DVB (80.0g, 0.4916 摩尔 DVB, 0.1212EVB)、乙腈 (95.85g, 2.335 摩尔) 和 51% H_2O_2 (77.86g, 1.1675 摩尔) 在甲醇溶剂 (240g) 中反应, 通过添加 1N NaOH 将 pH 控制在 11.0±0.2。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 1.0%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 65%, DVBM0 收率为 19%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 71%。

[0283] 实施例 3

[0284] 使用实施例 1 中所述的程序, 将 DVB (67.0g, 0.4117 摩尔 DVB, 0.1015 摩尔 EVB)、乙腈 (98.72g, 2.4044 摩尔) 和 51% H_2O_2 (80.19g, 1.2022 摩尔) 在甲醇溶剂 (234.5g) 中反应, 通过添加 1N NaOH 将 pH 控制在 11.0±0.2。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 0.1%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 78%, DVBM0 收率为 7%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 63%。

[0285] 实施例 4

[0286] 使用实施例 1 中所述的程序, 将 DVB (67.0g, 0.4117 摩尔 DVB, 0.1015 摩尔 EVB)、乙腈 (98.7g, 2.4044 摩尔) 和 51% H_2O_2 (80.17g, 1.2022 摩尔) 在甲醇溶剂 (234.5g) 中反应, 通过添加 1N NaOH 将 pH 控制在 10.4±0.2。DVB 转化率为 100%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 81%, DVBM0 收率为 4%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0

的总和)以装料的 H_2O_2 计为 65%。

[0287] 实施例 5

[0288] 本实施例 5 显示了使用苯甲腈和碳酸氢钠代替乙腈和碱。反应器设置与实施例 1 相同,区别在于没有使用 pH 计或苛性碱加液漏斗。在 1-L 5 颈圆底烧瓶中装入 DVB(65g, 0.399mol DVB, 0.098mol EVB)、苯甲腈(97.2g, 0.942mol)、甲醇(292.6g)和碳酸氢钠(12.66g, 0.151 摩尔)。将混合物在 25℃ 下剧烈搅拌,并开始添加 51% H_2O_2 溶液(62.9g, 0.942mol)。

[0289] H_2O_2 在 30 分钟时间段内添加,同时将反应温度维持在 25℃。在 H_2O_2 进料完成后,将混合物在 25℃ 下继续搅拌 18 小时,其后 H_2O_2 为 0.58wt%。在 1 小时内将温度逐渐升高至 45℃;然后在 45℃ 继续维持 1.5 小时,此时残留 H_2O_2 为 0.45%。将混合物用 600mL 水稀释,并用 200g 氯仿萃取三次。将合并的萃取液用水(300g)洗涤三次,产生 493g 粗产品,根据 GC 内标分析,其含有 0.15g 未反应的 DVB、0.44g 未反应的 EVB、12.87g EVBO、7.69g DVBM0 和 52.5g DVBD0。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 0.3%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 81%, DVBM0 收率为 13%。环氧化物的总收率(所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和)以装料的 H_2O_2 计为 97%。

[0290] 实施例 6

[0291] 按照实施例 1 的程序,将 DVB(67.0g, 0.4117 摩尔 DVB, 0.1015 摩尔 EVB)、乙腈(98.7g, 2.4044 摩尔)和 51% H_2O_2 (80.17g, 1.2022 摩尔)在甲醇溶剂(234.5g)中反应,区别在于通过添加 1N NaOH 将 pH 控制在 10.0–10.1,并且 H_2O_2 添加后的消化时间为 4 小时。在 6 小时的总反应时间内总共加入 94.2g 1N NaOH(0.090mol)。如实施例 1 中所述将反应产物萃取入氯仿中并用水洗涤。通过蒸馏除去溶剂,得到 76.8g 粗产品。DVB 转化率为 100%,以装料的 DVB 计 DVBD0 收率为 88%, DVBM0 收率为 2%。环氧化物的总收率(所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和)以装料的 H_2O_2 计为 69%。将粗品在 128℃ 的塔顶温度和 3mmHg(400Pa) 压力下蒸馏,得到 17.8g 第一馏出物,根据 GC 面积百分比分析,其含有 67.7% EVBO、3.71% DVBM0 和 25.5% DVBD0。在 133℃ 塔顶温度和 3mmHg(400Pa) 压力下进一步蒸馏,得到 44.5g DVBD0,通过 GC 面积百分比分析其纯度为 97.7%,仅含有 0.1% 的残留 DVBM0。

[0292] 实施例 7

[0293] 重复实施例 6 的程序,区别在于在添加任何 H_2O_2 或 NaOH 溶液之前向初始反应混合物加入水(20.0g,以初始反应混合物计 5wt%)。在 5 小时的总反应时间内总共加入 96.4g 1N NaOH(0.093 摩尔)。在整理和蒸馏以除去溶剂后,粗产品的收率为 75.2g。DVB 转化率为 100%, DVBD0 收率为 86%, DVBM0 收率为 2%。环氧化物的总收率(所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和)以装料的 H_2O_2 计为 67%。

[0294] 实施例 8

[0295] 本实施例 8 说明了使用 NaOH 添加分布代替添加 NaOH 来控制 pH。重复实施例 7 的程序,区别在于在前 100 分钟以 0.11mL/ 分钟的速率、然后在剩余的 200 分钟以 0.40mL/ 分钟的速率加入 96.4g 1N NaOH。在整理和蒸馏以除去溶剂后,粗产品的收率为 73.9g。DVB 转化率为 100%, DVBD0 收率为 85%, DVBM0 收率为 2%。环氧化物的总收率以装料的 H_2O_2 计为 67%。

[0296] 实施例 9

[0297] 本实施例 9 显示了乙腈的使用以及用碳酸氢钠作为碱性化合物。反应器设置与实施例 1 中相同,区别在于没有使用苛性碱加液漏斗。在 1-L 5 颈圆底烧瓶中装入二乙烯基苯 (75.17g, 0.4609mol DVB, 0.1135mol EVB)、乙腈 (110.5g, 2.6915 摩尔)、甲醇 (262.5g) 和碳酸氢钾 (21.63g, 0.2160 摩尔)。将混合物在 25℃ 剧烈搅拌,并开始添加 51% H_2O_2 溶液 (89.8g, 1.3458 摩尔)。在 120 分钟时间内加入 H_2O_2 , 同时将反应温度维持在 25℃。在过氧化物进料完成后,将混合物在 25℃ 继续搅拌 20 小时,其后过氧化物为 1.50wt%。在 1 小时内将温度逐渐升高至 45℃,然后在 45℃ 继续维持 2 小时,此时残留 H_2O_2 为 0.45%。将混合物用 500mL 水稀释,并用 200g 氯仿萃取三次。将合并的萃取液用 150g 水洗涤三次,产生 637g 粗产品,根据 GC 内标分析,其含有 0.06g 未反应的 DVB、0.19g 未反应的 EVB、15.41g EVBO、5.86g DVBM0 和 61.79g DVBD0。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 0.1%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 83%, DVBM0 收率为 9%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 69%。

[0298] 实施例 10

[0299] 使用实施例 1 中描述的程序,将 DVB (58.0g, 0.3564 摩尔 DVB, 0.0877 摩尔 EVB)、乙腈 (105.37g, 2.5618 摩尔) 和 51% H_2O_2 (85.42g, 1.2809 摩尔) 在甲醇溶剂 (232g) 中反应,通过加入 1N NaOH 将 pH 控制在 11.0 ± 0.2 。未反应的 DVB 为初始 DVB 装料量的 0.1%。以装料的 DVB 计, DVBD0 收率为 77%, DVBM0 收率为 6%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 51%。

[0300] 实施例 1-10 的条件和结果概述在下面的表 1 中:

[0301] 表 1

[0302]

实施例号	碱组分	腈 ^a	H_2O_2 / C=C 当量	pH ^b	温度 (℃)	反应 时间 (hr)	H_2O_2 转化率 (%)	DVB 转化率 (%)	DVMB O 收率 (%) ⁱ	DVBD O 收率 (%) ⁱ	环氧化物 收率 (%) ^g
1	NaOH	ACN	0.75	11.0-11.2	50	5	99.2	89.2	43	33	74
2	NaOH	ACN	1.06	11.0-11.2	50	4	96.0	99.0	19	65	71
3	NaOH	ACN	1.30	11.0-11.2	50	5	98.3	99.9	7	78	63
4	NaOH	ACN	1.30	10.3-10.4	50	5	95.3	100	4	81	65
5 ^c	NaHCO ₃	BN	1.05	nd ^h	25-45 ^e	22	93.3	99.7	13	81	97
6	NaOH	ACN	1.30	10.0-10.1	50	6	91.9	100	2	88	69
7 ^c	NaOH	ACN	1.30	10.0-10.1	50	5	97.0	100	2	86	67
8 ^d	NaOH	ACN	1.30	9.5-10.8	50	5	96.2	100	2	85	67
9 ^f	KHCO ₃	ACN	1.30	9.5-11.3	25-45 ^f	25	95.2	99.9	9	83	69
10	NaOH	ACN	1.60	11.0-11.2	50	4.5	98.7	99.9	6	77	51

[0303] ^aAcN = 乙腈, BN = 苯甲腈。

[0304] ^b这是从 pH 计指示的 pH。

[0305] ^c实施例 7 向初始反应混合物添加了 5% 的水。

[0306] ^d实施例 8 向初始反应混合物添加了 5% 的水并且未使用 pH 控制。相反,从 0-100 分钟以 0.11mL/ 分钟的速率并且从 200-300 分钟以 0.40mL/ 分钟的速率添加 1N NaOH。

[0307] ^e实施例 5- 在 25℃ 反应 19 小时,然后在 45℃ 反应 1.5 小时。

[0308] ^f实施例 9- 在 25℃ 反应 22 小时,然后在 45℃ 反应 2.5 小时。

[0309] ^g以添加的总过氧化氢计,环氧化物(乙基乙烯基苯氧化物、二乙烯基苯单氧化物和二乙烯基苯二氧化物的总和)的百分产率。

[0310] ^hnd = 未测定。

[0311] ⁱ以装料的 DVB 计 DVBM0 和 DVBD0 的百分产率。

[0312] 下面的实施例 11 至 15 和比较例 A 和 B 进一步详细说明本发明,但是不应被解释为限制本发明的范围。在实施例 11-15 和比较例 A 和 B 中使用的原材料如下:二乙烯基苯(DVB),纯度为 80%或 95%(从 The Dow Chemical Company 获得),乙腈(高纯度)从 INEOS 化学公司获得,甲醇(工业级)从 Fisher Scientific 获得;过氧化氢水溶液,~ 35 重量%,从 Univar 获得;以及 4wt%氢氧化钠(NaOH)溶液,通过将从 Fisher Scientific 获得的 50%苛性碱溶液稀释来制备。

[0313] 实施例 11-15 和比较例 A 和 B 中的收率如下计算:

[0314] 以装料的二乙烯基苯计的 DVBD0 百分产率

[0315] DVBD0 以克计的收率,从获得的最终反应产物(没有进行氯仿萃取或水洗)的重量,和通过内标气相色谱(GC)方法测量到的反应产物中存在的 DVBD0 的重量比率来计算。用于计算以装料的二乙烯基苯计的 DVBD0 的百分产率的公式可以写为如下:

[0316] DVBD0 收率(克) = (反应产物的重量) x (反应产物中 DVBD0 的重量比率)。

[0317] 以装料的 DVB 计的 DVBD0 的理论收率,克 = [(装料的 DVB 试剂的重量) x (试剂中 DVB 的重量比率) / (130.2g DVB/mol)] x 162.2g DVBD0/mol。

[0318] DVBD0 收率(%) = (DVBD0 收率,克 / DVBD0 理论收率,克) x 100%。

[0319] 以装料的过氧化氢计环氧化物的百分产率

[0320] 产生的总环氧化物,摩尔 = [(产生的 DVBD0,克) / (162.2g/mol)] x 2 + (产生的 EVB0,克) / (148g/mol) + (产生的 DVBM0,克) / (146g/mol)],其中产生的 DVBD0、EVB0 和 DVBM0 的质量从最终反应产物的重量乘以通过 GC 重量百分数分析测定的组分的重量比率来确定。

[0321] 以装料的过氧化氢计环氧化物的百分产率 = [(产生的总环氧化物,摩尔) / 装料的过氧化氢,摩尔] x 100%。

[0322] 实施例 11

[0323] 在本实施例 11 中使用的二乙烯基苯原材料含有 80%的 DVB 和 20%的 EVB。在 1-L 5 颈圆底烧瓶中装入二乙烯基苯(80g,0.4916mol DVB,0.1210mol EVB)、乙腈(117.85g, 2.8709mol)、甲醇(160.0g)和水(17.9g)。反应烧瓶装备有如实施例 1 中所述的 pH 计。将混合物剧烈搅拌,将得到的溶液加温至 45°C,然后开始以 0.58 克/分钟(g/min)的流速加入 35% H₂O₂,添加持续 4 小时的时间,总共加入 139.0g(1.4355mol)H₂O₂溶液。在开始添加 H₂O₂后 14 分钟,开始同时滴加 4.0wt% NaOH 溶液,NaOH 的添加速率被控制在 5 小时的总反应时间段中将 pH 维持在 10.0 ± 0.1。所需的 NaOH 溶液的总重量为 113.1g(0.1131mol)。通过反应热允许反应温度逐渐升高,在 105 分钟时最高达到 50°C,然后在反应的剩余时间中将温度维持在 50°C。在 5 小时时对反应取样,用于 GC 分析,然后冷却至环境温度(约 22°C)。将混合物从反应器中放出,得到 592g 反应产物。DVB 转化率为 100%,H₂O₂转化率为 92.8%。DVBD0 收率为 80%,DVBM0 收率为 1%。环氧化物的总收率(所有三种产物 EVB0、DVBM0 和 DVBD0 的总和)以装料的 H₂O₂计为 61%。

[0324] 实施例 12

[0325] 重复实施例 11 的程序, 区别在于将混合物的 pH 控制在 10.5。一开始装入二乙烯基苯 (75.0g, 0.4609mol 的 DVB, 0.1135mol 的 EVB)、乙腈 (110.5g)、甲醇 (150g)、水 (16.7g), 然后在 4 小时内添加 35% H_2O_2 (130.3g, 1.3458mol)。在 4.7 小时的总反应时间内通过滴加 4wt% NaOH (168.2g, 0.202mol) 将 pH 控制在 10.5 ± 0.1 。在反应结束时, DVB 转化率为 99.9%, H_2O_2 转化率为 96.2%。DVBD0 收率为 66%, DVBM0 收率为 2%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 51%。

[0326] 比较例 A

[0327] 重复实施例 11 的程序, 区别在于将混合物的 pH 控制在 11.0。本比较例 A 说明了在反应期间在过高 pH 下运行的缺点。向反应器加入二乙烯基苯 (80g, 0.4916mol DVB, 0.1210mol EVB)、乙腈 (117.85g, 2.8709mol)、甲醇 (160.0g) 和水 (17.9g), 然后在 4 小时内加入 35% H_2O_2 (139.0g, 1.4355mol)。通过从 14 至 220 分钟滴加 4wt% NaOH (246.5g, 0.2465mol), 然后从 220 至 270 分钟滴加 25wt% NaOH (18.0g, 0.1125mol), 将 pH 控制在 11.0, 在 270 分钟时将反应停止。反应混合物中存在可见固体 (被鉴定为聚 DVB 类型的聚合物)。DVB 转化率为 98.0%, 并且 H_2O_2 转化率为 98.7%。DVBD0 收率为 32%, DVBM0 收率为 11%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 30%。

[0328] 实施例 13

[0329] 在本实施例 13 中, 重复实施例 11 的程序, 区别在于将混合物的 pH 控制在 9.5。装入二乙烯基苯 (80.0g, 0.4916mol DVB, 0.1210mol EVB)、乙腈 (117.9g)、甲醇 (160g) 和水 (17.9g), 然后在 4 小时内加入 35% H_2O_2 (139.0g, 1.4355mol)。在 5 小时的总反应时间内, 通过滴加 4wt% NaOH (86.0g, 0.086mol) 将 pH 控制在 9.5 ± 0.1 。在反应结束时, DVB 转化率为 99.9%, 并且 H_2O_2 转化率为 89.0%。DVBD0 收率为 83%, DVBM0 收率为 1.6%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H_2O_2 计为 62%。

[0330] 实施例 11-13 和比较例 A 的条件和结果概述在下面的表 II 中。

[0331] 表 II

[0332]

实施例号	pH ^a	NaOH/ H_2O_2 摩尔 ^b	温度 (°C)	反应时 间 (hr)	H_2O_2 转化 率 (%)	DVB 转化率 (%)	以 DVB 计 的 DVBM0 的收率 (%)	以 DVB 计 的 DVBD0 的收率 (%)	以 H_2O_2 计的环氧 化物的收 率 (%)
13	9.5 ± 0.1	0.060	45-50	5.0	89.0	99.9	2	83	62
11	10.0 ± 0.1	0.079	45-50	5.0	92.8	100	1	80	61
12	10.5 ± 0.1	0.125	45-50	4.7	96.2	99.9	2	66	51
比较例 A	11.0 ± 0.1	0.250	45-50	4.5	98.7	98.0	11	32	30

[0333] ^a这是来自于 pH 计的指示 pH。在整个反应中将 pH 维持在该范围内。

[0334] ^b在整个反应期间每摩尔添加的总 H_2O_2 的添加的总 NaOH 摩尔数。

[0335] 实施例 14 和比较例 B 在以 90° 间隔装备有 4 个 1 英寸 (2.5cm) 挡板的 30 加仑 (114L) 不锈钢反应器 [20 英寸 (51cm) 内径, 20 英寸 (51cm) 直壁, 24.75 英寸 (63cm) 高] 中做出。反应器具有夹套, 通过控制经夹套流通的传热流体的温度来实现温度控制。反应器装备有 4 英寸 (10cm) 乘 48 英寸 (122cm) 直管式冷凝器。在反应期间, 冷凝器被设置在

0℃。从分开的进料容器计量加入过氧化氢溶液和 NaOH 溶液,所述进料容器各自置于天平上以测量重量随时间的变化。搅拌由以 200rpm 运行的 12 英寸 (30.5cm) 的 A-310 叶轮提供。将含有 5% 氧气、余量为氮气的气体混合物连续导入反应混合物的液体相。将气体混合物通过滴管以 0.9scfm(25.5 升每分钟) 的流速导入液体中,所述流速提供每分钟约 0.25 的转换率。

[0336] 实施例 14

[0337] 本实施例 14 说明了在上述 114-L 反应器中进行的反应放大,其中多次添加抑制剂 PROSTAB™ 5415,用于最小化 DVB 的自由基聚合。PROSTAB 5415 是可以从 BASF Corporation 商购的抑制剂。PROSTAB 5415 是双 (1- 氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯。

[0338] 在 9.5-10 的 pH 下,在小规模实验室运行中没有观察到自由基聚合。然而,在将这些条件放大至 30 加仑 (114L) 不锈钢反应器后,观察到了自由基聚合。除了在 DVB 原料中存在的抑制剂之外,在加热之前向初始反应混合物加入额外的 PROSTAB 5415,随后以 30 分钟的间隔进行 PROSTAB 5415 的添加,以补充在过程中消耗的 PROSTAB 5415。

[0339] 二乙烯基苯原料含有 94% DVB 和 4% EVB,以及作为聚合抑制剂存在的 1500ppm PROSTAB 5415 和 1000ppm 4-叔丁基儿茶酚 (TBC)。在上述 30 加仑 (114L) 不锈钢反应器中装入二乙烯基苯 (10750g, 77.34mol DVB, 2.976mol EVB)、乙腈 (17178g, 418.48mol)、甲醇 (21500g)、PROSTAB 5415 固体 (26.9g, 0.0527mol) 和水 (2472g)。开始以 0.9scfm(25.5 升每分钟) 导入含 5% 氧气、余量为氮气的气体。以 200rpm 搅拌混合物,将得到的溶液加温至 45℃,然后开始以 ~ 87g/min 的流速添加 35% H₂O₂,添加持续 4 小时的时间,添加的 H₂O₂ 总量为 20997g (216.1mol)。在开始 H₂O₂ 添加后 10 分钟,开始同时添加 4.0wt% NaOH 溶液。NaOH 溶液在整个反应期间以下列流速分布进行添加:

[0340]

反应时间段	流速 (g/min)	每个时间段添加的 NaOH 溶液总量 (g)	总 NaOH 的%
10-200 min:	24.1	4286.5	33.2
200-300 min:	86.3	8627.5	66.8

[0341] 添加的 4wt% NaOH 溶液的总量为 12914g (12.91mol)。除了在加热前添加的初始量的 PROSTAB 5415 之外,在反应期间如下表所示每 30 分钟加入 PROSTAB 5415 在甲醇中的 5wt% 溶液。

[0342]

反应时间	添加的 5wt% PROSTAB 5415 (g)
30	484
60	484

[0343]

90	484
----	-----

120	322
150	322
180	355
210	161
240	140
270	137

[0344] 允许反应温度逐渐从 45℃ 升高至 50℃, 然后在反应的剩余时间中将温度维持在 50℃。在 5 小时时停止 NaOH 进料, 这时反应结束, 并在仍然剧烈搅拌下对反应取样用于 GC 分析。最终反应混合物的总重量为 83751g, 根据 GC 分析其含有 12.93wt% DVBD0, 根据滴定含有 0.69wt% H₂O₂, 并且根据 GPC 含有 0.48wt% 重质物质。DVB 转化率为 99.9%, H₂O₂ 转化率为 92.1%。DVBD0 收率为 85%, DVBM0 收率为 1.6%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H₂O₂ 计为 64%。

[0345] 比较例 B

[0346] 在本比较例 B 中使用与实施例 14 中所用相同的程序和原料, 区别在于没有向反应混合物加入任何额外的 PROSTAB 5415。二乙烯基苯原料含有 94% DVB 和 4% EVB, 以及作为聚合抑制剂存在的 1500ppm PROSTAB 5415 和 1000ppm 4-叔丁基儿茶酚 (TBC)。在上述 30 加仑 (114L) 不锈钢反应器中装入二乙烯基苯 (10752g, 77.318mol DVB, 2.977mol EVB)、乙腈 (17178g, 418.48mol)、甲醇 (21521g) 和水 (2472g)。开始以 0.9scfm (25.5 升每分钟) 导入含 5% 氧气、余量为氮气的气体。以 200rpm 搅拌混合物, 将得到的溶液加温至 45℃, 然后开始以 ~82g/min 的流速添加 35% H₂O₂, 添加持续 4.2 小时的时间, 添加的总量为 20508g (211.0mol H₂O₂)。在开始 H₂O₂ 添加后 10 分钟, 开始同时添加 4.0wt% NaOH 溶液。

[0347] NaOH 溶液在整个反应期间使用下列流速分布进行添加:

[0348]

反应时间段	流速 (g/min)	每个时间段添加的 NaOH 溶液总量 (g)	总 NaOH 的%
10-200 min:	24.2	4608.5	34.8
200-300 min:	86.3	8627.5	65.2

[0349] 添加的 4wt% NaOH 溶液的总量为 13236g (13.2mol)。允许反应温度逐渐从 45℃ 升高至 50℃, 然后在反应的剩余时间中将温度维持在 50℃。30 分钟时, 开始在反应样品中观察到固体 (聚合物)。在 5 小时时停止 NaOH 进料, 这时反应结束, 并在仍然剧烈搅拌下对反应取样用于 GC 分析。最终反应混合物的总重量为 83237g, 根据 GC 分析其含有 9.3wt% DVBD0, 根据滴定含有 1.05wt% H₂O₂, 并且根据 GPC 含有 1.73wt% 重质物质。DVB 转化率为 100%, H₂O₂ 转化率为 87.8%。DVBD0 收率为 63%, DVBM0 收率为 0.7%。环氧化物的总收率 (所有三种产物 EVBO、DVBM0 和 DVBD0 的总和) 以装料的 H₂O₂ 计为 47%。

[0350] 实施例 14 和比较例 B 的条件和结果概述在下面的表 III 中。

[0351] 表 III

[0352]

实施例号	DVB 原料中的 PROSTAB 5415 (ppm)	添加的额外 PROSTAB 5415 ^a (ppm)	H ₂ O ₂ 转化 率 (%)	DVB 转 化率 (%)	以 DVB 计的 DVMBO 的 收率 (%)	以 DVB 计 的 DVBD0 的收率 (%)	以 H ₂ O ₂ 计的环氧 化物的收 率 (%)
14	1500	15944	92.1	99.9	2	85	64
比较例 B	1500	0	87.8	100.0	1	63	47

[0353] ^a以 DVB 原材料的重量计,在反应期间添加的总 PROSTAB 5415,单位为 ppm(重量)。

[0354] 本发明的方法不受上面提出的具体实施例、包括它们所引用的表的限制。相反,这些实施例和它们所引用的表是本发明方法的示例性说明。

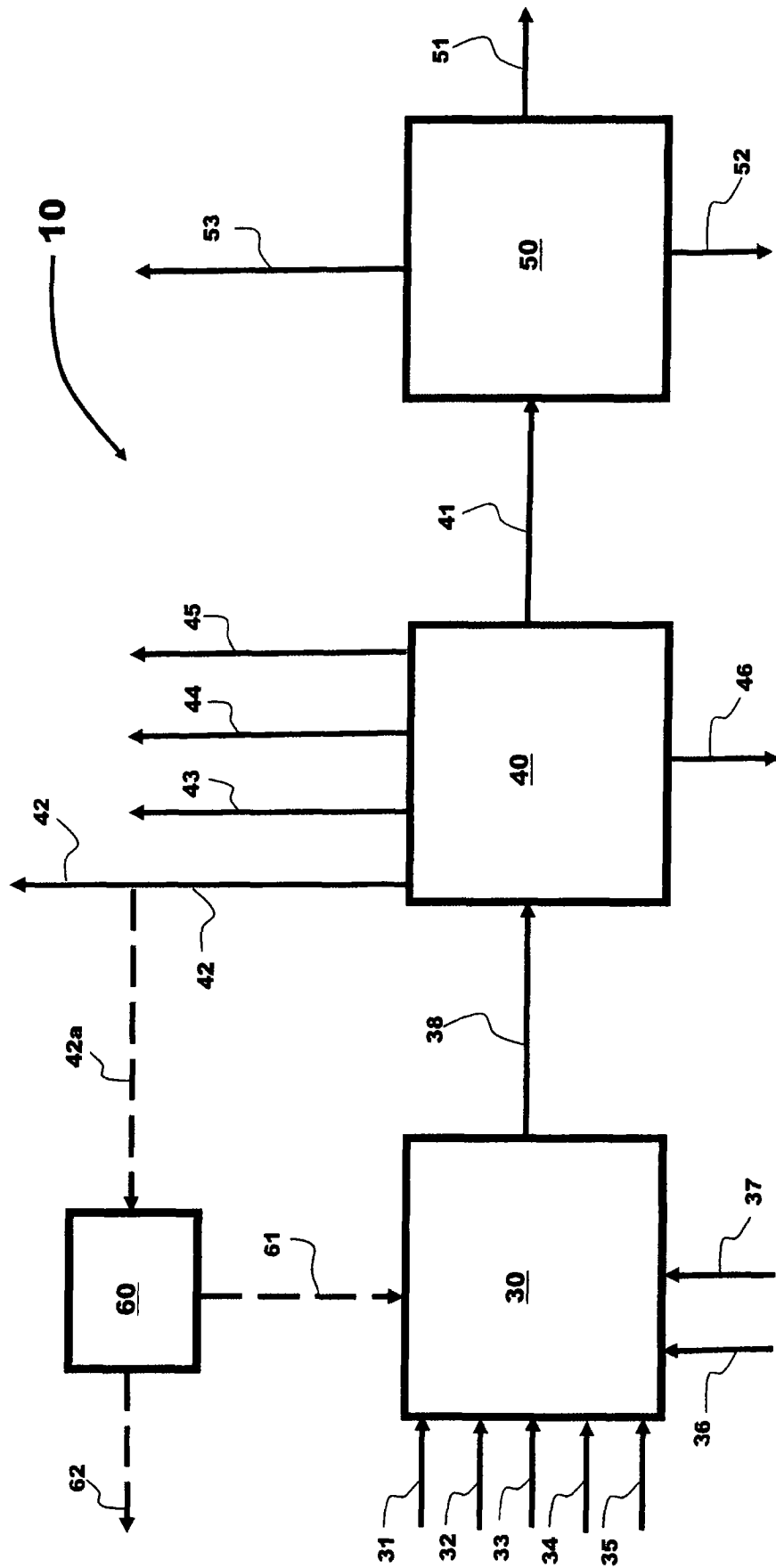


图 1

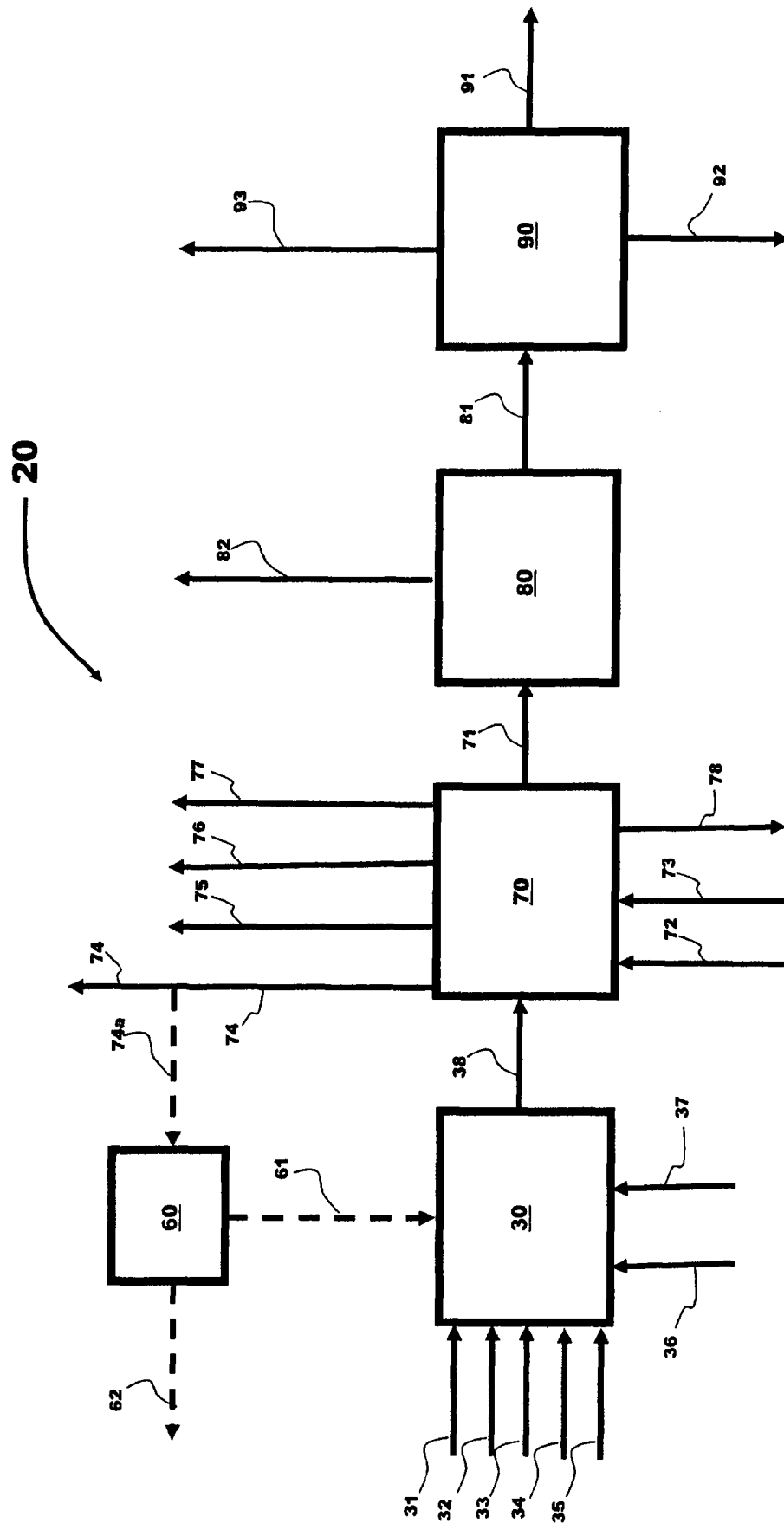


图 2