



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201026636 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：098145422

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 29 日

(51) Int. Cl. : **C07B41/00 (2006.01)** **B01J25/02 (2006.01)**

(30) 優先權：2008/12/30 美國 61/141,457

(71) 申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國

(72) 發明人：馬克斯 毛里斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；高雅斯 楊宜 GULYAS, GYONGYI
(US)；法瑟 凱文 A FRAZIER, KEVIN A. (US)

(74) 代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

用於製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE DIOXIDES

(57) 摘要

本發明係關於一種製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法，其包含在溶劑及催化劑存在下使二乙烯基芳烴（諸如二乙烯基苯）與過氧化氫反應，形成二乙烯基芳烴二氧化物；其中該過氧化氫係以按照二乙烯基芳烴莫耳數計算過量或相等之莫耳比存在於反應混合物中。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201026636 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：098145422 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 29 日
(51) Int. Cl. : C07B41/00 (2006.01) B01J25/02 (2006.01)
(30) 優先權：2008/12/30 美國 61/141,457
(71) 申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國
(72) 發明人：馬克斯 毛里斯 J MARKS, MAURICE J. (US)；高雅斯 楊宜 GULYAS, GYONGYI
(US)；法瑟 凱文 A FRAZIER, KEVIN A. (US)
(74) 代理人：桂齊恆；閻啟泰
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

用於製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE DIOXIDES

(57) 摘要

本發明係關於一種製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法，其包含在溶劑及催化劑存在下使二乙烯基芳烴（諸如二乙烯基苯）與過氧化氫反應，形成二乙烯基芳烴二氧化物；其中該過氧化氫係以按照二乙烯基芳烴莫耳數計算過量或相等之莫耳比存在於反應混合物中。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備二乙烯基芳烴二氧化物，尤其源自二乙烯基苯之二氧化物的方法。

【先前技術】

二乙烯基芳烴二氧化物，尤其二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0) 及其他源自二乙烯基芳烴 (尤其二乙烯基苯 (DVB)) 之二氧化物，為一類二環氧化物，其可用作環氧樹脂熱固性調配物中之活性稀釋劑或主要環氧樹脂基質。DVBD0 自身具有極低液體黏度 (例如小於約 20 mPa·s)，使得 DVBD0 特別適用於製備低黏度環氧樹脂調配物。由 DVBD0 製成之環氧樹脂調配物適用作製造各種其他產品之中間物，例如適用於塗料、複合物及模製組成物之領域。

先前已知了使用過氧化氫 (H_2O_2) 製備 DVBD0 之方法。然而，該等先前已知之先前技術方法中沒有一個可有效及經濟地以高產率製造 DVBD0。舉例而言，Inoue 等人，Bull. Chem. Soc. Jap., 1991, 64, 3442 中描述之方法採用鉬催化劑及硝酸鈉或硫酸鈉添加劑，由於產物不穩定性及催化劑失活而僅提供小於 10% 之 DVBD0 產率。JP 09286750 揭示一種以 30% 產率製造 DVBD0 之方法。

先前技術中已知之上述方法並未成功地以高產率 (例如高於 30%) 提供 DVBD0。此外，先前技術方法會在製造 DVBD0 時聯產 (co-production) 不希望有之副產物 (諸如乙醯胺或乙酸)。

因此需要提供一種使用 H_2O_2 製備二乙烯基芳烴二氧化物，尤其源自二乙烯基苯之二氧化物而不聯產不希望有之副產物的方法；且其中二乙烯基芳烴二氧化物係使用經濟有效之方法以高產率製得。

【發明內容】

本發明係關於在催化劑及溶劑存在下使用諸如過氧化氫之氧化劑製備二乙烯基芳烴二氧化物；其中該方法係在使得聯產不希望有之副產物減至最少或基本上消失之條件下進行。本發明之方法亦可有利地以高產率（例如高於約 30% 之產率）製得二乙烯基芳烴二氧化物。

在本發明之一項具體實例中，在催化劑及溶劑存在下二乙烯基芳烴與作為氧化劑之過氧化氫發生催化環氧化反應，形成例如二乙烯基芳烴二氧化物，諸如二乙烯基苯二氧化物；其中過氧化氫係以按照二乙烯基芳烴莫耳數計算為 2 或 2 以上之莫耳比存在於反應混合物中。

作為本發明之一個例示，可將二乙烯基苯溶於諸如二氯甲烷之溶劑中，且使用過氧化氫作為氧化劑，可向反應混合物中添加催化劑（例如甲基三氧化銻（methyltrioxorhenium, MTO））及有機改質劑（諸如 3-甲基吡啶（3MP））；隨後可在約 $0^\circ C$ 至約 $100^\circ C$ 之間的溫度下進行反應。

【實施方式】

本發明不限於如下所述之特定具體實例，相反，本發明包括屬於隨附申請專利範圍之真實範疇內之所有替代、

修改及等效形式。

本發明在其最廣泛範疇內包含一種製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法。本發明之二乙烯基芳烴二氧化物係藉由在溶劑及催化劑存在下使二乙烯基芳烴與過氧化氫反應來製備。舉例而言，在一項具體實例中，二乙烯基芳烴二氧化物，諸如二乙烯基苯二氧化物 (DVBDO) 係藉由將二乙烯基苯 (DVB) 溶於二氯甲烷中，使用過氧化氫 (H_2O_2) 作為氧化劑來製備。可向反應混合物中添加催化劑 (例如甲基三氧化銻 (MTO)) 及 3-甲基吡啶 (3MP) 有機改質劑；隨後可在約 $0^\circ C$ 至約 $100^\circ C$ 之間的溫度下進行反應。在環氧化反應完成之後可移除溶劑及有機改質劑，且必要時可藉由已知方法，諸如蒸餾來純化產物。

在一項具體實例中，二乙烯基芳烴之來源可來自製備二乙烯基芳烴之方法，例如：可由芳烴及乙烯用鹽或金屬廢物來製備二乙烯基芳烴。

在另一項具體實例中，二乙烯基芳烴可由在任何環位置上帶有 2 個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核組成。芳烴可包括例如苯、經取代之苯、或 (經取代之) 并有環之苯 (ring-annulated benzene) 及其混合物。在一項具體實例中，二乙烯基苯可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由耐 H_2O_2 之基團組成，包括例如飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基、或 RO- (其中 R 可為飽和烷基或芳基)，或其混合物。并有環之苯可包括例如萘、四氫萘及其類似物，及其混合物。

在又一項具體實例中，二乙烯基芳烴可含有一定量（例如小於約 20 重量百分比）之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構視製備二乙烯基芳烴所使用之方法而定。舉例而言，藉由對二乙基苯（DEB）脫氫所製備之 DVB 可含有一定量之乙基乙烯基苯（EVB）及 DEB。在與過氧化氫反應後，EVB 生成乙基乙烯基苯一氧化物，而 DEB 保持不變。

本發明之方法中所使用之二乙烯基芳烴可包括例如二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基聯苯二氧化物、二乙烯基二苯基醚二氧化物；及其混合物。

本發明中所使用之二乙烯基芳烴之濃度一般可在約 1 重量百分比（wt%）至約 100 wt%、較佳為約 2 wt%至約 98 wt%、且更佳為約 5 wt%至約 95 wt%之範圍內。

本發明之方法中所使用之氧化劑為過氧化氫。過氧化氫可為預先製得的，或在與二乙烯基芳烴反應過程中原位產生，例如如 Edwards 等人，*J. Mater. Res.*, 22, (4) 831, 2007；或 Hayashi 等人，*J. Catal.*, 178, 566, 1998 中所揭示。過氧化氫亦可使用蔥醌/四氫蔥醌法以適當氫化催化劑，諸如鈀/氧化鋁（palladium on alumina）或雷氏（Raney）鎳來預先製得，諸如美國專利第 3,635,841 號中所描述。

本發明中所使用之 H_2O_2 氧化劑之濃度一般可在約 0.1 wt%至約 100 wt%、較佳為約 1 wt%至約 80 wt%、且更佳為約 10 wt%至約 60 wt%之範圍內。

在一項具體實例中，在本發明之方法中可使用視情況選用之溶劑。適用於本發明方法之視情況選用之溶劑可包

括例如在反應條件下對 H_2O_2 呈惰性之任何惰性有機溶劑。舉例而言，溶劑可包括諸如二氯甲烷之鹵化烷烴；諸如甲苯之芳族物；諸如二甲基甲醯胺之極性有機溶劑，或諸如四氫呋喃之醚類；諸如第三戊醇及甲醇之醇類；或諸如三氟乙醇之氟化醇類；或其混合物。

本發明中所使用之溶劑之濃度一般可在約 1 wt% 至約 99 wt%、較佳為約 5 wt% 至約 95 wt%、且更佳為約 10 wt% 至約 90 wt% 之範圍內。

適用於本發明方法之催化劑可例如包括：諸如烷基三氧化銻化合物之金屬氧化物；諸如磷鎢酸鹽化合物之雜多酸；諸如矽酸鈦化合物之大孔及介晶態 (mesomorphous) 沸石；及以下各物之過渡金屬錯合物：卟啉 (porphrin)、酞菁及席夫鹼 (Schiff base)、具有至少一或多個其他配位基之吡啶及并有環之吡啶衍生物、環拉胺 (cyclam)、環楞胺 (cylen)、8-羥基喹啉衍生物及其類似物；及其混合物，其中過渡金屬可包括例如鐵、鈷、錳及其類似物。

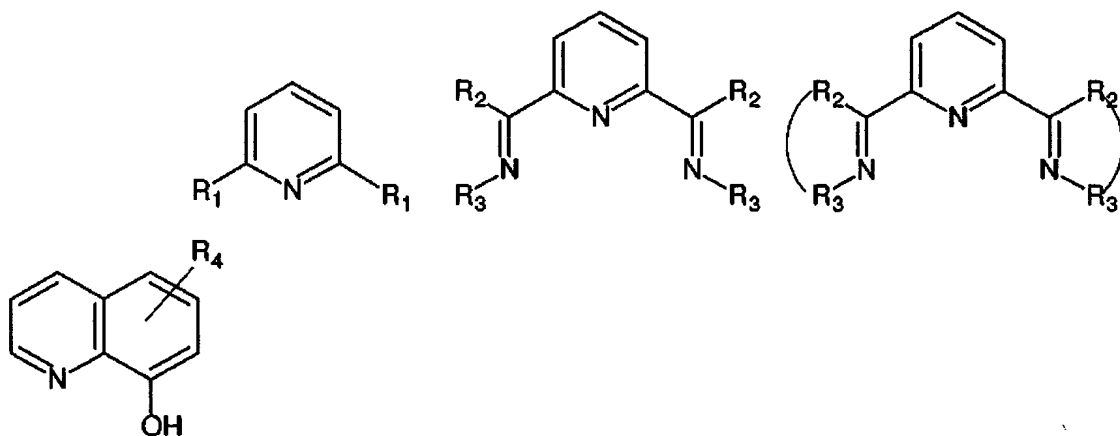
在一項具體實例中，本發明之催化劑為甲基三氧化銻。

在另一項具體實例中，本發明之催化劑為原位產生或分離之過氧磷鎢酸銨鹽。該等鹽可由鎢酸或磷鎢酸與過氧化氫及銨鹽製備。該等銨鹽將在下文之其他/視情況選用之組份下作詳述。

在另一項具體實例中，本發明之催化劑可選自一或多種矽酸鈦化合物，諸如 TS-1、MCM-41、ZSM-5 或 SBA-1。可將不同過渡金屬，諸如 Ti、V、Fe、Pd、Nb、Mn、Mo

及 Cr 構建至二氧化矽架構內以減少副反應。

在另一項具體實例中，本發明之催化劑為過渡金屬錯合物。適於該催化劑之過渡金屬係選自包含鐵、錳、鈷、鈳、鉻、銅及其混合物之群。螯合劑可為環楞胺、三氮雜壬烷、環拉胺、或其 N 上經烷基取代之衍生物。螯合劑亦可為源於柳醛（或經烷基、芳基取代之類似物）與二胺（諸如乙二胺、鄰苯二胺、1,2-環己二胺）及其類似物之席夫鹼。螯合劑之其他變體為酞菁或卟啉及其經鹵素及烷基或芳基取代之類似物。螯合劑亦可為在任何環上具有至少一或多個其他配位基之吡啶及并有環之吡啶衍生物。該等配位基係選自羥基、硫醇基、羧酸基或亞胺基（iminium group），其中碳可經烷基、芳基、O-烷基、O-芳基、N-烷基、N-芳基、S-烷基或 S-芳基取代，且亞胺氮可經烷基或芳基取代。舉例而言，具有以吡啶及并有環之吡啶為主之結構的螯合劑如下所示，其中 R_1 為羧酸基， R_2 及 R_3 可為烷基、芳基、或 O-烷基、O-芳基、N-烷基、N-芳基、S-烷基或 S-芳基，且 R_2 及 R_3 亦可為環系統之一部分。 R_4 位於并有環之環系統的任何環位置上且係選自鹵素、羥基、硫醇基、烷基或芳基。



本發明之較佳過渡金屬錯合物催化劑為經二異丙胺或苄胺改質之氯化鐵(III)-2,6-吡啶二羧酸錯合物及 8-羥基喹啉錳(III)錯合物及其 5,7-經取代之類似物；及其混合物。

存在數目眾多的已用於苯乙烯及其衍生物之環氧化反應的卟啉、酞菁及席夫鹼、吡啶羧酸鹽、8-羥基喹啉、環拉胺、環楞胺、N,N',N''-三氮雜環壬烷及其類似物之過渡金屬錯合物，如 Shrinivas 等人，*Biomimetic Oxidations Using Transition Metal Complexes Encapsulated in Zeolites, Catalysis Surveys from Asia*, 第 7 卷, 2-3, 121-131, 2003 中所揭示。在本發明之另一項具體實例中，上述參考文獻中所描述之催化劑可適用於 DVB 之環氧化反應且得到高的產率及環氧化物選擇性。催化劑之特定選擇在某種程度上視反應條件而定，此係因為 DVB 比苯乙烯更易於聚合且對酸性及鹼性條件較為敏感。此項技術中所描述的可適用於本發明之其他催化劑包括：以銻為主之催化劑，如 S. Yamakazi, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, 5, 2109 中所揭示；鐵錯合物催化劑，如 Anilkumar 等人，*An Efficient Biomimetic Fe-catalyzed Epoxidation of Olefins Using Hydrogen Peroxide*, *Chem. Commun.*, 289-291, (2007).al. 中所揭示；及沙洛芬錳 (manganese salophen) 催化環氧化用催化劑，如 Liu 等人，*A Simple and Versatile Method for Alkene Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide and Manganese Salophen Catalysts*, *Tetrahedron Lett.*, 47, 1923, 2006 中所揭示。所有上述參考文獻皆以引用的方式併入本

文中。

本發明中所使用之催化劑之濃度一般可在約 0.001 wt%至約 5 wt%、較佳為約 0.01 wt%至約 1 wt%、且更佳為約 0.1 wt%至約 0.5 wt%之範圍內。

在本發明之方法中可視情況使用有機改質劑，其包括例如：諸如含 N 化合物之路易斯鹼 (Lewis base)；諸如三乙胺、乙二胺、苄胺或二異丙胺之脂環胺，或如吡啶、吡啶、聯吡啶、N,N-二甲基胺基吡啶、重氮雙環辛烷 (diazobicyclooctane) (DABCO) 之雜環胺，及其衍生物；N-氧化物、經烷基或氟基取代之類似物；及其混合物。

視情況選用之有機改質劑可視本發明之方法中所使用之催化劑而定。舉例而言，當使用烷基三氧化銻催化劑時，有機改質劑可包括諸如吡啶或吡啶之三級胺。該等胺可在任何環位置上經烷基或芳基取代。

當在本發明中使用磷鎢酸鹽催化劑時，有機改質劑可為三級胺鹽、銨鹽或四級銨鹽，諸如甲基三辛胺硫酸氫鹽、含有甲基或苄基及長脂族烴鏈 (C₁₀-C₁₈) 之銨鹽、氯化三辛基銨、溴化四丁基十六基銨、氯化苯二甲烴銨 (benzalkonium chloride) 及其類似物；及其混合物。

當本發明中使用錳卟啉催化劑時，有機改質劑可為羧酸、羧酸銨、或羧酸酐；及其混合物。

當本發明中使用鐵卟啉催化劑時，有機改質劑可為例如 (但不限於) 脂族胺或咪唑。

當使用席夫鹼或吡啶羧酸鹽或羰基喹啉時，可使用其

他路易斯鹼或 N-雜環，例如吡啶及吡咯啉，或諸如乙酸銨之羧酸鹽或乙酸；及其混合物。

本發明中所使用之有機改質劑之濃度一般可在約 0.01 wt% 至約 30 wt%、較佳為約 0.1 wt% 至約 20 wt%、且更佳為約 1 wt% 至約 10 wt% 之範圍內。

在本發明之另一項具體實例中，可向本發明之組成物中添加有機改質劑以有助於反應過程；隨後，必要時，在使用該有機改質劑之後可將其移除。舉例而言，在反應步驟之後，分離所得二乙烯基芳烴二氧化物反應產物且在該反應產物中有機改質劑之濃度被減至約 5 wt% 或 5 wt% 以下；且有機改質劑之濃度較佳被減至約 0.5 wt% 或 0.5 wt% 以下。在一項具體實例中，有機改質劑之濃度為約 0.004 wt% 至約 5 wt%；有機改質劑之濃度更佳為約 0.01 wt% 至約 5 wt%；且有機改質劑之濃度最佳為約 0.5 wt% 至約 1.5 wt%。

可向本發明之組成物中添加一類視情況選用之添加劑，包括例如，其他樹脂、穩定劑、填充劑、增塑劑、催化劑去活化劑、及其類似物；及其混合物。

本發明中所使用之視情況選用之添加劑的濃度一般可在 0 wt% 至約 99.9 wt%、較佳為約 0.1 wt% 至約 99.9 wt%、更佳為約 1 wt% 至約 99 wt%、且最佳為約 2 wt% 至約 98 wt% 之範圍內。在另一項具體實例中，添加劑可為約 0.01 wt% 至約 99.9 wt%。

使用 H_2O_2 製備二乙烯基芳烴二氧化物而不聯產不希望

有之副產物可藉由以下來達成：(i) 向反應器中添加以下反應物：二乙烯基芳烴、催化劑、視情況選用之有機改質劑、及視情況選用之惰性有機溶劑；(ii) 使該等反應物與 H_2O_2 接觸；隨後使該等反應物組份在反應條件下反應，生成相應二乙烯基芳烴二氧化物。

二乙烯基芳烴與 H_2O_2 之反應係以過量或相等莫耳數之 H_2O_2 進行。一般而言，該反應係以至少 2 或 2 以上、較佳為約 2 至約 50、更佳為約 2 至約 10 且最佳為約 2 至約 4 之 H_2O_2 :二乙烯基芳烴莫耳比進行。若每莫耳二乙烯基芳烴使用不到 2 莫耳之 H_2O_2 ，則氧化劑之量將不足以使二乙烯基芳烴中之兩個雙鍵皆被環氧化。舉例而言，使用 1 莫耳 H_2O_2 可提供平均含有一個環氧基及一個雙鍵之產物。此外，若每莫耳二乙烯基芳烴使用不到 2 莫耳之 H_2O_2 ，則所得反應產物可能不穩定，亦即產物之黏度可能會增加，且最終可能在與環氧樹脂固化劑反應之前膠凝化。若每莫耳二乙烯基芳烴使用 50 莫耳以上之 H_2O_2 ，則在反應中該 H_2O_2 氧化劑之使用可能不再具有經濟效益；且使用較多 H_2O_2 氧化劑可能造成浪費。

反應條件包括一般在約 $0^\circ C$ 至約 $100^\circ C$ 、較佳為約 $5^\circ C$ 至約 $80^\circ C$ 且更佳為約 $20^\circ C$ 至約 $60^\circ C$ 範圍內之溫度下進行反應。

反應壓力一般可為約 0.1 大氣壓 (atm) 至約 10 atm。

本發明之反應方法可為分批法或連續法。該方法中使用之反應器可為熟習此項技術者所熟知之任何反應器及輔

助設備。

在製備二乙烯基芳烴二氧化物之反應期間，水為聯產物。使用 H_2O_2 作為氧化劑會形成水作為唯一的氧化劑副產物。在本發明之反應中，來自溶劑、氧化劑或改質劑之不希望有之副產物（諸如乙醯胺及乙酸）形成不會達到如先前技術方法中可見之任何實質性程度。使用本發明之方法，亦不會以任何明顯的數量形成其他不希望有之氧化副產物及衍生物，例如羰基化合物及水解環氧樹脂產物。

在本發明之方法中，本發明之反應中生成的非實質性數量（insubstantial quantity）之不希望有之副產物一般為不到約 20 wt% 之不希望有之副產物；較佳為不到約 10 wt%、更佳為不到約 5 wt% 且最佳為 0 wt% 之不希望有之副產物。

在本發明之反應後，可移除副產物水以及任何殘餘之有機改質劑、催化劑及溶劑，以回收可用之二乙烯基芳烴二氧化物產物。隨後可視情況藉由此項技術中所熟知之方法，諸如蒸餾、結晶及其類似方法來純化該產物。

本發明方法之一個優點為可藉由本發明方法製得高產率之二乙烯基芳烴二氧化物。在製得高產率之二乙烯基芳烴二氧化物之同時，本發明方法之有利之處亦在於：需要較少再循環且產生較少廢料。

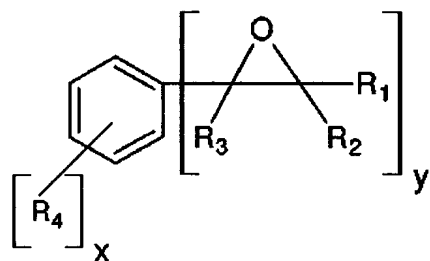
用本發明方法製得之二乙烯基芳烴二氧化物之「高產率」一般為以二乙烯基芳烴起始物質計大於約 30%；且較佳在約 70% 至約 100%、更佳為約 80% 至約 100% 且最佳為

約 90% 至約 100% 之範圍內。

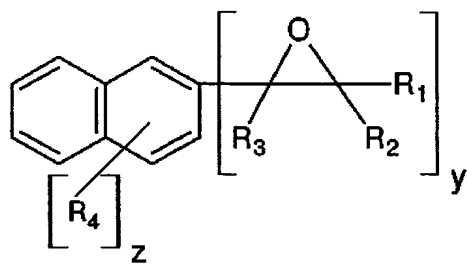
用本發明方法製得之二乙烯基芳烴二氧化物，尤其源自二乙烯基苯之彼等者（例如二乙烯基苯二氧化物（DVBDO）），為相較於習知環氧樹脂液體黏度相對較低但剛性較高之一類二環氧化物。

用本發明方法製得之二乙烯基芳烴二氧化物可包含例如在任何環位置上帶有 2 個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核。二乙烯基芳烴二氧化物之芳烴部分可由苯、經取代之苯、或（經取代之）并有環之苯或同系鍵結（homologously bonded）之（經取代）苯，或其混合物組成。二乙烯基芳烴二氧化物之二乙烯基苯部分可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由耐 H_2O_2 之基團組成，包括飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基、或 $RO-$ （其中 R 可為飽和烷基或芳基）。并有環之苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鍵結之（經取代）苯可由聯苯、二苯基醚及其類似物組成。

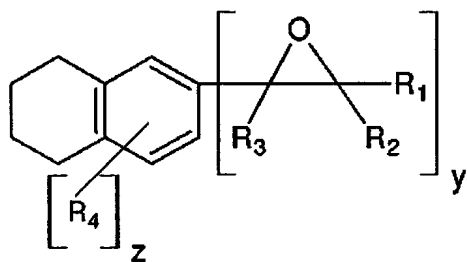
用本發明方法製得之二乙烯基芳烴氧化物產物通常可用如下之一般化學結構 I 至 IV 說明：



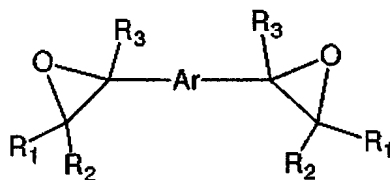
結構 I



結構 II



結構 III



結構 IV

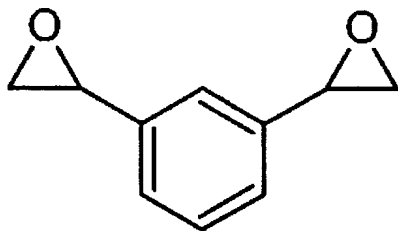
在本發明之二乙烯基芳烴二氧化物產物的上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 個別地可為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基；或耐 H_2O_2 之基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基、或 RO 基團，其中 R 可為烷基、芳基或芳烷基； x 可為 0 至 4 之整數； y 可為大於或等於 2 之整數； $x+y$ 可為小於或等於 6 之整數； z 可為 0 至 6 之整數；且 $z+y$ 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為芳烴片段，包括例如，1,3-伸苯基。

視起始物質中烷基乙烯基芳烴之存在而定，用本發明方法製得之二乙烯基芳烴二氧化物產物可包括例如烷基乙烯基芳烴一氧化物。

在本發明之一項具體實例中，用本發明方法製得之二

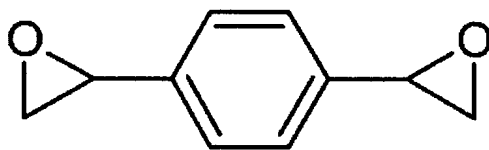
乙烯基芳烴二氧化物可包括例如二乙烯基苯二氧化物、二乙烯基萘二氧化物、二乙烯基聯苯二氧化物、二乙烯基二苯基醚二氧化物；及其混合物。

以下結構 V 說明適用於本發明之二乙烯基苯二氧化物 (DVBD0) 之較佳化學結構的一項具體實例：



結構 V

以下結構 VI 說明適用於本發明之 DVBD0 之較佳化學結構的另一項具體實例：



結構 VI

當用本發明方法製備 DVBD0 時，有可能獲得三種可能異構體之一：鄰位、間位及對位異構體。因此，本發明包括由任一上述結構個別說明或呈其混合物形式之 DVBD0。上文之結構 V 及 VI 分別顯示 DVBD0 之間位(1,3-DVBD0)及對位(1,4-DVBD0)異構體。鄰位異構物極少有；且通常 DVBD0 之混合物大多以間位(結構 V):對位(結構 VI)為約 2:1 之比率製得。因此，作為一個具體實例，本發明較佳包括比率為約 2:1 之結構 V:結構 VI。

在一項具體實例中，本發明方法尤其適合於製備二乙烯基苯二氧化物(一種低黏度液體環氧樹脂)。用本發明方

法製得之二乙烯基芳烴二氧化物之黏度在 25°C 下一般在約 10 mPa·s 至約 100 mPa·s、較佳為約 10 mPa·s 至約 50 mPa·s 且更佳為約 10 mPa·s 至約 25 mPa·s 之範圍內。

本發明之二乙烯基芳烴二氧化物之效用需要其熱穩定性以允許其在中等溫度（例如約 100°C 至約 200°C）下之調配或處理可持續多達若干小時（例如至少 2 小時）而不會發生低聚合反應或同元聚合反應。在調配或處理期間低聚合反應或同元聚合反應會因黏度或膠凝（交聯）實質上增加而明顯。本發明之二乙烯基芳烴二氧化物具有足夠之熱穩定性以使得其黏度或膠凝現象在中等溫度下之調配或處理期間不會有實質性的增加。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細地說明本發明，但不應解釋為限制其範疇。

以下實施例中使用之各種術語及名稱解釋如下：

「DVB」表示二乙烯基苯；「DVBO」表示二乙烯基苯氧化物；「DVBD0」表示二乙烯基苯二氧化物；「EVB」表示乙基乙烯基苯；「3-MP」表示 3-甲基吡啶；「MTO」表示甲基三氧化銻；「HQ」表示 8-羥基喹啉；Aliquat 336（氯化三辛基甲基銨）可購自 Sigma-Aldrich。

以下實施例中製得之產物混合物係用標準氣相層析（GC）分析設備及方法來分析。

實施例 1

在配備有冷凝器、溫度計及加料漏斗之三頸燒瓶中將

DVB (1 g, 7.68 mmol, 80% DVB, 20% EVB)、3-MP (0.126 g, 1.54 mmol) 及 MTO (19.1 mg, 7.68×10^{-2} mmol) 溶於 10 mL 二氯甲烷中且劇烈攪拌。在 15 分鐘期間內逐滴添加過氧化氫 (31%, 3.370 g, 30.7 mmol) 且藉由在水浴中冷卻燒瓶來使溫度保持為約 25°C。劇烈攪拌反應混合物且進一步保溫在 25°C 下。藉由氣相層析法監控反應進度。在 8 小時之後，不再有起始物質及單環氧化 DVB。

分離所得水相與有機相。有機相用硫代硫酸鈉溶液 (0.25 M) 洗滌，隨後用磷酸 (1 M) 及水洗滌。忽略起始物質中之 EVB 含量，以 70% 產率分離出所要產物 DVBD0。

實施例 2

藉由使產物保溫在 140°C 下並觀測是否發生黏度增加/聚合反應來評估 DVBD0 之熱穩定性。以下表 I 概示產物中之 3-MP 濃度如何影響熱穩定性。

表 I

3-MP 濃度 (wt%)	保溫時間 (小時)	觀測結果
5	0.5	樣品固化 (交聯)
1.7	1	黏度明顯增加
0.5	2	黏度未增加

實施例 3

將磷鎢酸 ($H_3\{PO_4(WO_3)_{12}\}$, 0.1 g, 0.03 mmol) 溶於水 (1 mL) 中。添加磷酸 (30%, 0.022 g, 0.07 mmol)，隨後添加 H_2O_2 (29%, 0.102 g, 0.9 mmol)。在 20°C 下攪拌反

應混合物 30 分鐘同時添加 Aliquat 336 (0.126 g, 0.3 mmol) 之二氯乙烷溶液 (5 mL)。在 20°C 下攪拌反應混合物 20 分鐘。隨後添加 DVB (1 g, 8 mmol, 80% DVB, 20% EVB) 之二氯乙烷溶液 (5 mL) 且升高溫度至 50°C。向混合物中逐滴添加 H₂O₂ (29%, 3.6 g, 32 mmol)。在此溫度下攪拌反應混合物 6 小時。如實施例 1 中所述來處理反應混合物。以 20% 產率形成所得 DVBD0 產物。

實施例 4

在四個配備有磁性攪拌子之 20 mL 小瓶的每一個中將六水合 FeCl₃ (0.025 mmol) 及 2,6-吡啶二羧酸 (0.025 mmol) 混合於第三戊醇 (9 mL) 中。在攪拌 15 分鐘後，向三個獨立小瓶中添加二異丙胺 (分別為 3.5 μL、7.0 μL 及 10.5 μL; 0.025、0.05 及 0.75 mmol)。未再添加胺之一個小瓶充當對照組。亦向四個小瓶之每一個中添加十二烷 (57 μL, 0.25 mmol) 作為內標。再攪拌所得溶液 30 分鐘。隨後向各反應小瓶中添加 95% DVB (71.1 μL, 0.5 mmol)。此後快速添加 30% H₂O₂ (228 μL, 2 mmol)。在環境溫度下攪拌所得反應混合物，並未嘗試控制添加後出現之任何放熱。在添加過氧化物之後 45 分鐘以及 3 小時，移出樣品 (0.25 mL) 且用氣相層析法分析。如由過氧化物測試帶所指示，除對照組 (未添加胺) 之外，在反應結束時 (3 小時) 無過氧化物殘餘。分析樣品的表 II 中所示之以下性質。

表 II

當量 iPr_2NH	反應時間 (分鐘)	DVB 轉化率 (%)	DVBDO 選擇率 (%)
0	45	8	0 ^a
1	45	100	77 ^b
	180	100	73 ^b
2	45	100	71 ^b
	180	100	72 ^b
3	45	88	30 ^c

^a 未偵測到任何種類之反應產物。

^b 觀測到對於單環氧化物之選擇率為 1% 至 3%。

^c 觀測到對於單環氧化物之選擇率為 60%。

實施例 5

Mn(III)錯合物係根據 (J. of Catalysis, 256, 154, 2008) 中描述之文獻程序來製備。此處提供測試 HQ 及其經鹵素取代之類似物之錳(III)錯合物的一般程序。將 DVB (1 mmol, 80% DVB, 20% EVB)、催化劑 (0.04 mmol)、添加劑及丙酮 (3 mL) 轉移至小瓶中。將乙酸銨 (0.1 mmol) 及冰乙酸 (0.2 mmol) 一起或獨立用作添加劑。在 15 分鐘期間內以 5 個等份向此混合物中添加過氧化氫 (30%, 3 mmol)。在 25°C 下攪拌反應混合物 3 小時並藉由 GC 來分析。結果概述於以下表 III 中：

表 III

螯合劑	添加劑	DVB (面積%)	DVBO (面積%)	DVBDO (面積%)
HQ	乙酸銨及乙酸	27	35	18
HQ	乙酸	17	35	18
5,7-二氯-HQ	乙酸銨及乙酸	18	33	12
5,7-二溴-HQ	乙酸銨及乙酸	22	31	17

本發明方法不應受限於上文闡述之特定實施例，包括與其有關之表。相反，上述實施例及與其有關之表為本發明方法之例示。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98145822

※申請日： 98.12.29

※IPC 分類：

C07B 41/00 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE

DIOXIDES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法，其包含在溶劑及催化劑存在下使二乙烯基芳烴（諸如二乙烯基苯）與過氧化氫反應，形成二乙烯基芳烴二氧化物；其中該過氧化氫係以按照二乙烯基芳烴莫耳數計算過量或相等之莫耳比存在於反應混合物中。

三、英文發明摘要：

A process for preparing a divinylarene dioxide comprising reacting a divinylarene, such as divinylbenzene, with hydrogen peroxide in the presence of a solvent and in the presence of a catalyst to form a divinylarene dioxide; wherein the hydrogen peroxide is present in the reaction mixture in an excess or an equivalent mole ratio per mole of divinylarene.

七、申請專利範圍：

1.一種製備二乙烯基芳烴二氧化物之方法，其包含在催化劑存在下使二乙烯基芳烴與過氧化氫反應，形成二乙烯基芳烴二氧化物；其中該過氧化氫係以按照乙烯基莫耳數計算過量或相等之莫耳比存在。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係以過氧化氫:二乙烯基芳烴二氧化物為至少 2 或 2 以上之莫耳比進行。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中過氧化氫係使用氫氣及氧氣原位生成；或其中過氧化氫係使用蔥醌/四氫蔥醌法在氫化催化劑存在下原位生成。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該氫化催化劑為鈰、氧化鋁或雷氏 (Raney) 鎳；或其混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑為承載於無孔及中孔二氧化鈦-二氧化矽上之金催化劑或二氧化鈦-金催化劑；或其中該催化劑包含金屬氧化物；或其中該催化劑包含過渡金屬錯合物；其中該催化劑包含雜多酸。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該催化劑之二氧化矽組份係選自天然及合成沸石或其混合物。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二乙烯基芳烴為二乙烯基苯；且其中所形成之該二乙烯基芳烴二氧化物為二乙烯基苯二氧化物。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在約 5°C 至約 80°C 範圍內之溫度下進行。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑包含甲基三氧化鋇；或其中該催化劑包含鈷或錳之柳醛乙二亞胺錯合物；或其中該催化劑包含錳或鐵-螯合劑錯合物；或其中該催化劑包含鐵或錳卟啉；或其中該催化劑包含磷鎢酸銨鹽。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該錳或鐵錯合物之螯合劑為在任何環上具有至少一或多個其他配位基之吡啶及并有環之吡啶衍生物。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該等配位基為羥基或硫醇基，包含 8-羥基喹啉及其經取代之類似物；或羧酸基，包含 2,6-吡啶二羧酸；或亞胺基，其中碳可經烷基、芳基或 O-烷基、O-芳基、N-烷基、N-芳基、S-烷基或 S-芳基取代且亞胺氮可經烷基或芳基取代。

12.如申請專利範圍第 9 項之方法，其包括源於經烷基、芳基、O-烷基、O-芳基或鹵素取代之柳醛與包含乙二胺、1,2-環己二胺及 1,2-苯二胺之二胺及其經烷基、芳基或鹵素取代之類似物的柳醛乙二亞胺螯合劑。

13.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該銨離子包含四丁基銨鹽；或具有一或兩個比 C8 鏈長之長烷基鏈的銨鹽；及甲基吡啶基及/或苜基吡啶基或十六烷基吡啶基；及其混合物。

14.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該催化劑被固定於固體載體上。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該固體載體包

含沸石、黏土、二氧化矽、氧化鋁、或聚合物；或其中該聚合物固體載體包含聚甘油、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、樹枝狀聚合物、或聚乙烯-吡啶。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑之濃度在約 0.001 wt%至約 5 wt%範圍內；其中該二乙烯基芳烴之濃度在約 1 wt%至約 100 wt%範圍內；且其中該過氧化氫濃度在約 0.1 wt%至約 100 wt%範圍內。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括溶劑；其中該溶劑包含氯化烴；芳族烴；極性溶劑；醚；醇或氯化醇；或其混合物。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該等氯化烴包含二氯甲烷或二氯乙烷；其中芳族烴包含苯或甲苯；二甲基甲醯胺；其中該等醚包含四氫呋喃；或其中該等醇或氯化醇包含異戊醇或三氟乙醇。

19.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶劑之濃度在 0.01 wt%至約 99 wt%範圍內。

20.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括有機改質劑。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該有機改質劑包含路易斯鹼 (Lewis base)；或其中該改質劑包含 N-氧化物或乙酸及其鹽及其混合物。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該路易斯鹼包含吡啶、吡啶、吡咯啶、聯吡啶、咪唑、苄胺、二異丙胺、或其經烷基及芳基取代之類似物，或其混合物。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該 N-氧化物

包含吡啶-N-氧化物。

24.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中在該反應步驟之後，分離所得二乙烯基芳烴二氧化物反應產物；且其中使該反應產物中該有機改質劑之濃度減至約 5 wt%或 5 wt% 以下。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該二乙烯基芳烴二氧化物反應產物係藉由蒸餾來純化。

八、圖式：

無

包含吡啶-N-氧化物。

24.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中在該反應步驟之後，分離所得二乙烯基芳烴二氧化物反應產物；且其中使該反應產物中該有機改質劑之濃度減至約 5 wt%或 5 wt% 以下。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該二乙烯基芳烴二氧化物反應產物係藉由蒸餾來純化。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無