



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0107309
(43) 공개일자 2014년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 2/36 (2006.01) *C08G 2/18* (2006.01)
C07D 323/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7017187
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월23일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년06월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073542
- (87) 국제공개번호 WO 2013/076289
국제공개일자 2013년05월30일
- (30) 우선권주장
11190567.5 2011년11월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
티코나 게엠베하
독일 65843 숀츠바흐(타우누스) 암 유니시스-파크
1
- (72) 발명자
쿠르츠 클라우스
독일 65451 켈스테르바흐 루돌프-브라이트샤이드
-스트라쎄 2아
링나우 위르겐
독일 55130 마인츠-라우벤하임 카롤린거스트라쎄
10
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

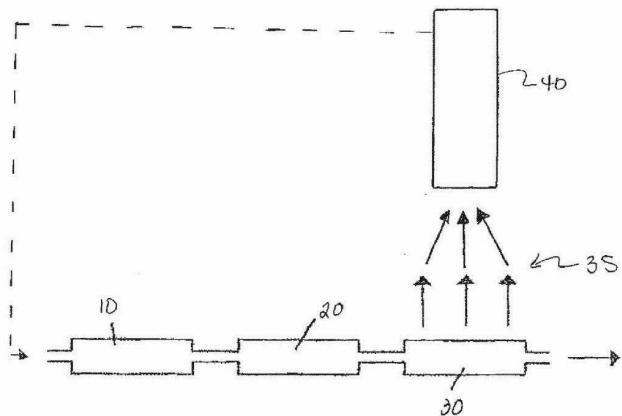
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 중합 공정 동안 품알데하이드 공급원의 재생 방법

(57) 요약

본 발명은 옥시메틸렌 중합체 공정으로부터 휘발성 성분들을 회수하는 방법에 관한 것이다. 상기 휘발성 성분들을 상기 공정으로부터 제거하고 상기 수거된 품알데하이드를 환상 아세탈로 전환시킨다. 상기 품알데하이드를 비양성자성 용매의 존재 하에서 촉매와 접촉시킴으로써 환상 아세탈로 전환시킨다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

하웁스 미카엘

독일 55545 바드 크로이츠나흐 아우프 템 바이어
18

호프모켈 미카엘

독일 65527 니데른하우젠 렌츠하너 베그 18베

페오르드 다미안

프랑스 애프-67000 스트라스부르 르 데 마레쉐 4

(30) 우선권주장

11190574.1 2011년11월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

11190586.5 2011년11월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/718,393 2012년10월25일 미국(US)

61/718,557 2012년10월25일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 개시제의 존재 하에서 하나 이상의 단량체를 중합시켜 옥시메틸렌 중합체를 형성시키는 단계;
- b) 상기 중합을 탈활성화시키는 단계;
- c) 폼알데하이드를 함유하는 잔류 단량체를 제거하는 단계;
- d) 상기 폼알데하이드를 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시키는 단계; 및
- e) 상기 폼알데하이드를 환상 아세탈로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계
를 포함하는, 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

- a) 중합 공정 동안 또는 중합 공정 후에 폼알데하이드를 적어도 부분적으로 제거하는 단계;
- b) 상기 폼알데하이드를 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시키는 단계; 및
- c) 상기 폼알데하이드를 환상 아세탈로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계
를 포함하는, 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체의 제조 방법으로부터 폼알데하이드를 회수하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

개시제가 양이온성 촉매, 바람직하게는 루이스산 또는 브론스테드산인 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

단량체의 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 75 중량% 이상을, 폼알데하이드를 함유하는 잔류 단량체를 제거하기 전에 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체로 전환시키되, 상기 중량%가 상기 단량체들의 총 중량에 관한 것인 방법.

청구항 5

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합을, 폼알데하이드를 함유하는 잔류 단량체의 제거 전에 탈활성화시키는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

폼알데하이드를 잔류 단량체와 함께 기상 혼합물로서 제거하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합 공정이 단량체로서 트라이옥산 및/또는 테트록산을 사용하고, 선택적으로 공단량체를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

형성된 환상 아세탈을 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합 공정을 위한 단량체로서 사용하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
공정이 연속적인 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
비양성자성 화합물이 폼알데하이드와 접촉 시 액체인 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 1 바에서 측정된, 120 °C 이상, 바람직하게는 140 °C 이상, 보다 바람직하게는 160 °C 이상, 특히 180 °C 이상의 비등점을 갖는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

폼알데하이드, 비양성자성 화합물 및 촉매가 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물이 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 보다 바람직하게는 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상의 비양성자성 화합물을 포함하고, 상기 중량이 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 황 함유 유기 화합물을 포함하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

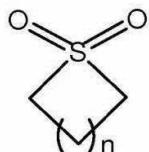
비양성자성 화합물이 이극성 나이트로기가 없는 화합물인 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 하기 화학식 I로 표시되는 방법:

화학식 I



상기 식에서,

n은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;

상기 고리 탄소 원자는 바람직하게는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

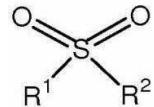
비양성자성 화합물이 설풀란인 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 하기 화학식 II로 표시되고, 바람직하게는 상기 비양성자성 화합물이 다이메틸 설폰인 방법:

화학식 II



상기 식에서,

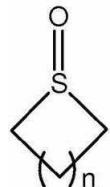
R¹ 및 R²는 분자되거나 비분자될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 독립적으로 메틸 또는 에틸이다.

청구항 18

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 하기 화학식 III 또는 하기 화학식 IV로 표시되고, 바람직하게는 화학식 IV의 비양성자성 화합물이 다이메틸 설폭사이드인 방법:

화학식 III

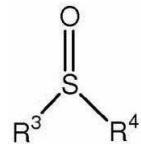


[상기 식에서,

n은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;

상기 고리 탄소 원자는 바람직하게는 분자되거나 비분자될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기 예 의해 선택적으로 치환될 수 있다]

화학식 IV



[상기 식에서,

R³ 및 R⁴는 분자되거나 비분자될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R³ 및 R⁴는 독립적으로 메틸 또는 에틸이다].

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원 및 비양성자성 화합물이 동종 상을 형성하는 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

환상 아세탈로의 전환을 0 °C 초과, 바람직하게는 0 °C 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 20 °C 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 40 °C 내지 130 °C, 가장 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C, 특히 80 °C 내지 120 °C 또는 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행하고, 10 밀리바 내지 10 바, 바람직하게는 0.5 바 내지 2 바의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

제거된 품알데하이드가 10000 ppm 미만, 바람직하게는 1000 ppm 미만, 가장 바람직하게는 100 ppm 미만의 수 함량을 갖는 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

제거된 잔류 단량체가 품알데하이드 및 트라이옥산을 포함하는 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

개시체가 봉소 트라이플루오라이드, 헤테로다중산, 아이소다중산, 또는 트라이플루오로메탄설휠산을 포함하고 촉매가 트라이플루오로메탄설휠산인 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

공정 동안 제거된 품알데하이드가 기상 품알데하이드이고 상기 품알데하이드가 비양성자성 화합물 및 촉매와 직접 접촉되는 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

제거된 품알데하이드가 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉될 때 수성 품알데하이드 용액을 포함하는 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

품알데하이드의 30% 초과, 바람직하게는 50% 초과, 특히 80% 초과가 환상 아세탈로 전환되는 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

옥시메틸렌 중합체를 형성시키는 중합 공정이 이종 공정을 포함하는 방법.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

옥시메틸렌 중합체를 형성시키는 중합 공정이 동종 공정을 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 옥시메틸렌 중합체 공정으로부터 휘발성 성분들을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

폴리옥시메틸렌 단독중합체 및 폴리옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 옥시메틸렌 중합체는 다수의 유용한 성질들 및 특징들을 갖는다. 예를 들어, 상기 중합체는 내화학성이면서 또한 큰 강도 성질을 가질 수 있다. 상기 중합체는 또한 임의의 목적하는 모양으로 쉽게 성형될 수 있다. 상기 중합체는 현재 모든 상이한 유형의 용도들에 사용되고 있다. 예를 들어, 폴리옥시메틸렌 중합체는 내장 또는 외장 자동차 부품, 가전제품용 부품, 산업 공정용 부품 등의 형성에 사용되고 있는 중이다.

[0003]

옥시메틸렌 중합체는 무수 폼알데하이드의 음이온 중합을 통해 생성되거나 폼알데하이드 또는 환상 올리고머, 예를 들어 트라이옥산의 양이온 중합을 통해 생성될 수 있다. 양이온 중합 동안, 상기 중합체는 벌크로 형성될 수 있다(즉 용매 없이). 한편으로, 상기 중합은 중합체가 용매 중에 침전되어 이종 상을 형성하는 용액 중에서 발생할 수 있다. 더욱 또 다른 실시태양에서, 상기 중합체의 대부분은 상기 이종 상에서 형성된 다음 동종 상에서 추가로 중합될 수도 있다.

[0004]

상기 옥시메틸렌 중합체의 형성 동안, 양이온성 개시제를 전형적으로는 하나 이상의 단량체와 결합시켜 중합을 개시시킨다. 중합 후에, 상기 반응 혼합물을 탈활성화제의 첨가에 의해 신속하고 완전하게 탈활성화시킬 수 있다.

[0005]

상기 탈활성화제는 상기 중합체가 용매 중에 침전된 후에 이종 상에 첨가되거나, 상기 중합체가 용융된 형태로 있는 동종 상 중에 존재할 수 있다. 상기 생성된 중합체는 탈활성화된 후에 분쇄되고/되거나 펠릿화될 수 있다. 상기 공정 동안, 잔류 단량체들을 배출시킬 수도 있다. 과거에, 당해 분야의 숙련가들은 상기 잔류 단량체들을 상기 중합체에 대한 출발 물질로서 재사용하는 것을 제안하였다. 예를 들어, 상기 잔류 단량체들을 중합 반응기로 다시 재순환시킬 수도 있다.

[0006]

그러나, 과거에, 상기 잔류 단량체들은 전형적으로 상당량의 폼알데하이드를 함유하였다. 따라서, 상기 잔류 단량체를 전형적으로는 폼알데하이드, 용매 및/또는 물을 제거하기 위해 세척 컬럼에 공급하였다.

[0007]

상기에 비추어, 옥시메틸렌 중합체의 중합 동안 잔류 단량체 및 폼알데하이드를 회수하기 위한 보다 효율적인 방법이 필요하다. 또한 상기 중합체 공정으로부터 폼알데하이드 및/또는 폼알데하이드 공급원을 회수하고 상기 폼알데하이드를 효율적인 방식으로 재사용하기 위한 방법이 필요하다. 또한, 비교적 높은 전환율을 갖는 옥시메틸렌 중합체의 형성을 위한 단량체의 생성 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0008]

일반적으로, 본 발명은 옥시메틸렌 중합체의 생성 공정 동안 폼알데하이드 및/또는 잔류 단량체를 회수하기 위한 방법에 관한 것이다. 하나의 실시태양에서, 상기 회수된 폼알데하이드를 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산으로 전환시킨다. 이어서 상기 환상 아세탈을 상기 옥시메틸렌 중합체의 생성 공정 동안 단량체로서 사용할 수도 있다. 상기 폼알데하이드와 함께 수거된 임의의 잔류 단량체를 또한 다시 상기 중합체 공정으로 공급할 수 있다.

[0009]

하나의 실시태양에서, 옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체의 생성을 위한 본 명세의 방법은 개시제의 존재 하에서 하나 이상의 단량체를 적어도 부분적으로 중합시켜 옥시메틸렌 중합체를 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 하나 이상의 단량체는 하나 이상의 공-단량체, 예를 들어 환상 에테르, 및 선택적으로 조절제, 예를 들어 메틸알과 함께 환상 아세탈을 포함할 수도 있다.

- [0010] 상기 단량체의 상당 부분이 중합되어 상기 옥시메틸렌 중합체를 형성한 후에, 상기 중합을 탈활성화제의 첨가에 의해 탈활성화시킨다. 상기 탈활성화제의 첨가 전 또는 첨가 후에, 폼알데하이드를 함유하는 잔류 단량체들을 제거한다. 본 명세에 따라서, 상기 제거된 폼알데하이드를 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시키며, 이들은 상기 폼알데하이드를 환상 아세탈로 적어도 부분적으로 전환시킨다. 특히 유리하게, 상기 폼알데하이드를 임의의 잔류 단량체의 존재 하에서 상기 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시킬 수 있다. 상기 폼알데하이드로부터 생성된 환상 아세탈은, 하나의 실시태양에서, 상기 옥시메틸렌 중합체의 생성을 위한 공정으로 다시 공급될 수 있다.
- [0011] 상기 폼알데하이드와 접촉되는 비양성자성 화합물은 액체의 형태로 존재할 수 있으며 상기 폼알데하이드가 상기 촉매의 존재 하에서 환상 아세탈로 전환됨에 따라 상기 폼알데하이드와 동종의 상을 형성할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 예를 들어, 상기 폼알데하이드는 기상 폼알데하이드를 포함할 수 있으며, 상기 기상 폼알데하이드는 상기 촉매와의 접촉을 위해서 상기 비양성자성 화합물에 의해 흡수된다.
- [0012] 상기 비양성자성 화합물은 극성일 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 이극성일 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 셀록사이드, 셀폰, 셀포네이트 에스터 또는 이들의 혼합물과 같은 황 함유 유기 화합물을 포함한다. 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 셀폴란을 포함한다.
- [0013] 상기 비양성자성 화합물은 또한 약 15를 초과하는 비교적 높은 정적 유전율 또는 유전 상수를 가질 수 있다. 상기 비양성자성 화합물은 또한 나이트로기가 없을 수도 있다. 특히, 나이트로기를 갖는 화합물은 상기 공정 내에서 바람직하지 못한 부반응들을 형성할 수도 있다.
- [0014] 일단 상기 환상 아세탈이 상기 폼알데하이드로부터 형성되면, 상기 환상 아세탈을 상기 비양성자성 화합물 및 상기 촉매로부터 쉽게 분리시켜 상기 옥시메틸렌 중합체의 생성 공정으로 다시 공급할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 예를 들어 상기 환상 아세탈을, 상기 환상 아세탈보다 훨씬 더 높은 비등점을 가질 수 있는 비양성자성 화합물로부터 종류에 의해 분리시킬 수 있다. 상기 비양성자성 화합물은 1 바의 압력에서, 예를 들어 약 120 °C 초과, 예를 들어 약 140 °C 초과, 예를 들어 약 160 °C 초과, 예를 들어 심지어 약 180 °C 초과의 비등점을 가질 수 있다.
- [0015] 하나의 실시태양에서, 상기 폼알데하이드, 상기 비양성자성 화합물 및 상기 촉매는 반응 혼합물을 형성할 수 있으며, 상기 혼합물은 주로 상기 비양성자성 화합물을 포함한다. 상술한 바와 같이, 상기 비양성자성 화합물은 상기 폼알데하이드와 접촉 시 액체 형태로 존재할 수 있다. 상기 비양성자성 화합물과 접촉 시, 상기 폼알데하이드는 기상 형태로 존재하거나 액체, 예를 들어 수 중에 용해되어 수성 폼알데하이드 용액을 형성할 수 있다. 상기 촉매는 상기 비양성자성 화합물과 동종 상을 형성하거나 상기 비양성자성 화합물과 이종 상을 형성할 수 있다. 예를 들어 상기 촉매는 고체를 포함할 수 있다.
- [0016] 또 다른 실시태양에서, 본 명세는 옥시메틸렌 중합체 생성 공정으로부터 폼알데하이드를 회수하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 a) 중합 공정 동안 또는 상기 공정 후에 폼알데하이드를 적어도 부분적으로 제거하는 단계; b) 상기 폼알데하이드를 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시키는 단계; 및 c) 상기 폼알데하이드를 환상 아세탈로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 하나의 실시태양에서, 상기 폼알데하이드를 잔류 단량체와 함께 기상 혼합물로서 제거한다. 이어서 상기 기상 혼합물을 임의의 중재 단계들 없이 상기 비양성자성 화합물 및 촉매와 직접 접촉시킬 수 있다. 한편으로, 상기 기상 혼합물을 선택된 성분의 제거를 위한 하나 이상의 상이한 공정들을 통해 공급할 수도 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 기상 혼합물을 상기 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시키기 전에 세척기로 공급할 수도 있다.
- [0018] 본 명세의 다른 특징들 및 태양들을 하기에 보다 상세히 논의한다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 당해 분야의 통상적인 숙련가에게 최선인 방식을 포함하여, 본 명세의 전체 및 가능한 명세를, 첨부된 도면을 참고로 함을 포함하여 본 명세서의 나머지 부분에 보다 구체적으로 나열한다.
- 도 1은 본 명세에 따른 공정의 하나의 실시태양의 구성도이다.

본 명세서 및 도면의 지시 문자의 반복 사용은 본 명세의 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내고자 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

일반적으로, 본 명세는 옥시메틸렌 중합체 생성 공정으로부터 부산물을 회수하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 부산물은 폼알데하이드를 함유하며, 이어서 상기 폼알데하이드는 본 명세에 따라 환상 아세탈로 전환된다. 이어서 상기 환상 아세탈은 단량체로서의 사용을 위해 상기 옥시메틸렌 중합체 생성 공정으로 공급될 수도 있다. 상기 부산물 스트립 중에 함유된 임의의 잔류 단량체를 또한 상기 옥시메틸렌 중합체 생성 공정으로 다시 공급할 수도 있다.

[0021]

본 명세는 또한 환상 아세탈의 생성 방법에 관한 것이다. 특히 유리하게, 환상 아세탈을 폼알데하이드 공급원으로부터 생성시킬 수 있다. 본 발명에 사용된 바와 같이, 폼알데하이드 공급원은 폼알데하이드 및 폼알데하이드로부터 형성된 올리고머 또는 중합체를 포함한다. 따라서, 폼알데하이드 공급원은 파라폼알데하이드, 옥시메틸렌 단독중합체, 및 옥시메틸렌 공중합체를 포함할 수 있다.

[0022]

본 명세에 따라, 상기 폼알데하이드 공급원을 비양성자성 화합물의 존재 하에서 촉매와 접촉시켜 환상 아세탈을 형성시킨다. 상기 비양성자성 화합물은 상기 전환율을 크게 증대시키는 방식으로 상기 환상 아세탈의 생성을 촉진한다. 특히 유리하게, 상기 방법에 따라 생성된 환상 아세탈을 이어서 상기 비양성자성 화합물 및 촉매로부터 쉽게 분리시킬 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 환상 아세탈을 간단한 증류 공정을 통해 상기 비양성자성 화합물로부터 분리시키거나 단리시킬 수 있는데, 그 이유는 상기 비양성자성 화합물이 상기 환상 아세탈보다 훨씬 더 높은 비동점을 가질 수 있기 때문이다.

[0023]

하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 상기 폼알데하이드 공급원과 접촉 시 액체이다. 다른 한편으로, 상기 폼알데하이드 공급원은 기상 폼알데하이드, 액체 또는 고체를 포함할 수 있다. 상기 폼알데하이드 공급원은 상기 비양성자성 화합물 내로 용해되거나 상기 비양성자성 화합물에 의해 흡수되어 동종 상을 형성할 수도 있다. 상기 비양성자성 화합물 및 촉매는, 하나의 실시태양에서, 액체 반응 혼합물 또는 액체 매질을 포함할 수 있다.

[0024]

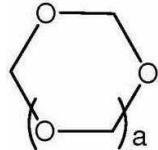
상기 폼알데하이드 공급원은 촉매의 존재 하에서 반응한다(전환된다). 대개, 양이온성 촉매, 예를 들어 브론스테드산 또는 루이스산은 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 전환을 촉진한다.

[0025]

상기 촉매는 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의, 특히 트라이옥산 및/또는 테트록산으로의 전환(반응)을 위한 촉매이다.

[0026]

본 명세의 의미 내에서 환상 아세탈은 폼알데하이드로부터 유도되는 환상 아세탈에 관한 것이다. 전형적인 것들을 하기의 식으로 나타낸다:



[0027]

상기 식에서,

[0028]

a는 1 내지 3의 정수이다.

[0029]

바람직하게, 본 명세의 방법에 의해 제조된 환상 아세탈은 트라이옥산($a=1$) 및/또는 테트록산($a=2$)이다. 트라이옥산 및 테트록산은 대개 본 명세의 방법에 의해 형성되는 환상 아세탈의 대부분(80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상)을 형성한다.

[0030]

트라이옥산 대 테트록산의 중량비는 사용되는 촉매에 따라 변한다. 전형적으로, 트라이옥산 대 테트록산의 중량비는 약 3:1 내지 약 40:1, 바람직하게는 약 4:1 내지 약 20:1의 범위이다.

[0031]

상술한 바와 같이, 하나의 실시태양에서, 상기 환상 아세탈의 생성에 사용되는 폼알데하이드 공급원을 옥시메틸렌 중합체 공정으로부터 제거한다. 상기 폼알데하이드 공급원은 예를 들어 상기 중합체 공정 동안 생성된 부산물 또는 단량체를 포함할 수도 있다. 본 명세에 따라, 상기 폼알데하이드 공급원을 상기 공정으로부터 제거하고, 상술한 바와 같이 환상 아세탈로 전환시키고, 이어서 상기 옥시메틸렌 중합체의 생성을 위한 중합체 공정으

로 다시 공급할 수 있다.

- [0033] 상기 옥시메틸렌 중합체 생성 공정은 옥시메틸렌 단독중합체 및/또는 공중합체를 생성하기에 적합한 임의의 공정을 포함할 수 있다. 상기 중합체 생성 공정은 예를 들어 음이온 중합 공정 또는 양이온 중합 공정을 포함할 수 있다. 상기 옥시메틸렌 중합체의 생성 공정은 상기 중합체가 액체 중에 침전되는 이종 공정을 포함하거나, 용융된 중합체를 형성하는 벌크 중합 공정과 같은 동종 공정을 포함하거나, 이종 상과 동종 상을 모두 포함하는 중합체 공정일 수도 있다.
- [0034] 옥시메틸렌 중합체의 제조를 위해서, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 단위를 형성하는 단량체 또는 상이한 단량체들의 혼합물을 개시제의 존재 하에서 반응시킨다. $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 단위를 형성하는 단량체의 예는 폼알데하이드 또는 그의 환상 올리고머, 예를 들어 1,3,5-트라이옥산(트라이옥산) 또는 1,3,5,7-테트라옥소칸이다.
- [0035] 상기 옥시메틸렌 중합체는 일반적으로 비분지된 선형 중합체이며, 상기 중합체는 일반적으로 80 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상, 특히 95 몰% 이상의 옥시메틸렌 단위($-\text{CH}_2-\text{O}-$)를 함유한다. 이와 나란히, 상기 옥시메틸렌 중합체는 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$ 단위를 함유하며, 이때 x 는 2 내지 25의 값을 취할 수 있다. 경우에 따라 소량의 분자화제를 사용할 수 있다. 사용되는 분자화제의 예는 작용기가 3 이상인 알콜, 또는 그의 유도체, 바람직하게는 3-내지 6가 알콜 또는 이들의 유도체이다. 바람직한 유도체는 각각 2 개의 OH기가 폼알데하이드와 반응한 식들이며, 다른 분자화제는 일작용성 및/또는 다작용성 글리시딜 화합물, 예를 들어 글리시딜 에테르를 포함한다. 상기 분자화제의 양은 대개, 상기 옥시메틸렌 중합체의 제조에 사용된 단량체의 총량을 기준으로 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 중량% 이하이다.
- [0036] 옥시메틸렌 중합체는 또한 메톡시 단부 기와 나란히 하이드록시알킬렌 단부 기 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 를 함유할 수 있으며, 이때 x 는 2 내지 25의 값을 취할 수 있다. 이들 중합체를, 화학식 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ (이때 x 는 2 내지 25의 값을 취할 수 있다)의 다이올의 존재 하에서 중합을 수행함으로써 제조할 수 있다. 상기 중합은 상기 다이올의 존재 하에서 쇄이동제를 통해 하이드록시알킬렌 단부 기를 갖는 중합체를 도출한다. 상기 반응 혼합물 중의 상기 다이올의 농도는 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 의 형태로 존재시키고자 하는 단부 기의 백분율에 따라 변하며 10 중량 ppm 내지 2 중량%이다.
- [0037] 부피 용융 지수 MVR을 통해 나타내는, 상기 중합체의 분자량을 넓은 범위 내에서 조절할 수 있다. 상기 중합체는 전형적으로 식 $-(\text{CH}_2-\text{O})_n-$ 의 반복적인 구조 단위를 가지며, 이때 n 은 평균 중합도(수 평균)를 가리키고 바람직하게는 100 내지 10000, 특히 500 내지 4000의 범위로 변한다.
- [0038] 상기 단부 기 모두의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 95% 이상이 알킬 에테르기, 특히 메톡시 또는 에톡시기인 옥시메틸렌 중합체를 제조할 수 있다.
- [0039] 옥시메틸렌 공중합체의 생성에 사용될 수 있는 공단량체는 환상 에테르 또는 환상 폼알을 포함한다. 예로서 1,3-다이옥솔란, 다이에틸렌 글리콜 폼알, 1,4-부탄다이올 폼알, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 1,2-옥사이드, 부틸렌 1,2-옥사이드, 부틸렌 1,3-옥사이드, 1,3-다이옥산, 1,3,6-트라이옥소칸 등이 있다. 일반적으로, 상기 공단량체들 중 하나 이상은 트라이옥산의 양을 기준으로 약 0.1 내지 약 20 몰%, 예를 들어 약 0.2 내지 약 10 몰%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0040] 상기 생성되는 단독- 및 공중합체의 분자량을 폼알데하이드의 아세탈(쇄이동제)의 사용을 통해 조절할 수 있다. 이는 또한 상기 중합체의 에테르화된 단부 기의 생성을 도출하며, 따라서 캡핑 시약과의 별도의 반응을 생략시킬 수 있다. 사용되는 쇄이동제는 폼알데하이드의 단량체성 또는 올리고머성 아세탈이다. 바람직한 쇄이동제는 하기 화학식 Ia의 화합물이다:
- [0041] [화학식 Ia]
- [0042] $\text{R}^1-\left(\text{O}-\text{CH}_2\right)_q-\text{O}-\text{R}^2$
- [0043] 상기 식에서,
- [0044] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 1가 유기 라디칼, 바람직하게는 알킬 라디칼, 예를 들어 부틸, 프로필, 에틸 및 특히 메틸이고;

- [0045] q는 1 내지 50의 정수이다.
- [0046] 특히 바람직한 쇄이동체는 q = 1인 상기 화학식 Ia의 화합물, 매우 특히 바람직하게는 메틸알이다.
- [0047] 상기 쇄이동체의 사용량은 대개 상기 단량체(혼합물)를 기준으로 5000 ppm 이하, 바람직하게는 100 내지 3000 ppm이다.
- [0048] 상기 사용되는 개시제는 옥시메틸렌 단독- 및 공중합체의 제조에 대개 사용되는 양이온성 개시제들을 포함할 수 있다. 상기 개시제의 예는 양성자산, 예를 들어 플루오르화된 또는 염소화된 알킬- 및 아릴설폰산, 예를 들어 트라이플루오로메탄설폰산, 트라이플루오로메탄설폰산 무수물, 또는 루이스산, 예를 들어 스타닉 테트라클로라이드, 아르세닉 펜타플루오라이드, 인 펜타플루오라이드, 및 봉소 트라이플루오라이드, 및 또한 이들의 착체 화합물, 예를 들어 봉소 트라이플루오라이드 에테레이트 및 탄소양이온 공급원, 예를 들어 트라이페닐메틸 혼사플루오로포스페이트이다.
- [0049] 하나의 실시태양에서, 양이온 중합용 개시제는 아이소다중산 또는 헤테로다중산 또는 그의 산염이며, 이들은 다중염기성 카복실산의 알킬 에스터에 용해될 수 있다.
- [0050] 상기 헤테로다중산은 틸수를 통한 상이한 종류의 옥소산의 축합에 의해 형성된 다중산에 대한 일반적인 용어이며 단일- 또는 다중-핵 착이온을 함유하고, 여기에서 헤테로 원소가 중심에 존재하며 상기 옥소산 잔기는 산소 원자를 통해 축합된다. 상기와 같은 헤테로다중산을 하기 화학식 1에 의해 나타낸다:
- [0051] [화학식 1]
- [0052] $H_x[M_mM'^nO_z] \cdot yH_2O$
- [0053] 상기 식에서,
- [0054] M은 P, Si, Ge, Sn, As, Sb, U, Mn, Re, Cu, Ni, Ti, Co, Fe, Cr, Th 및 Ce로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 나타내고;
- [0055] M'는 W, Mo, V 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 나타내고;
- [0056] m은 1 내지 10이고;
- [0057] n은 6 내지 40이고;
- [0058] z는 10 내지 100이고;
- [0059] x는 1 이상의 정수이고;
- [0060] y는 0 내지 50이다.
- [0061] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시태양에 따라 상기 헤테로다중산은 하기 화학식에 의해 나타내는 화합물이다:
- [0062] $H_x[M_mM'^nO_z] \cdot yH_2O$
- [0063] 상기 식에서,
- [0064] M은 P 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 나타내고;
- [0065] M'는 W, Mo 및 V로 이루어진 군으로부터 선택된 배위 원소를 나타내고;
- [0066] z는 10 내지 100이고;
- [0067] m은 1 내지 10이고;
- [0068] n은 6 내지 40이고;
- [0069] x는 1 이상의 정수이고;
- [0070] y는 0 내지 50이다.
- [0071] 상술한 식에서 중심 원소(M)는 P 및 Si로부터 선택된 한 종류 이상의 원소들로 구성될 수 있고 배위 원소(M')는 W, Mo 및 V로부터 선택된 하나 이상의 원소, 특히 바람직하게는 W 또는 Mo로 구성될 수 있다.

- [0072] 더욱이, 각각, 다양한 금속들 중 임의의 금속이 상기 화학식 1에서 H들(수소 원자들) 중 일부에 대해 치환되는 형태를 갖는, 헤테로다중산의 산성 염을 또한 상기 개시제로서 사용할 수 있다.
- [0073] 헤테로다중산의 구체적인 예는 포스포몰리브덴산, 포스포텅스텐산, 포스포몰리브도텅스텐산, 포스포몰리브도바나드산, 포스포몰리브도텅스토바나드산, 포스포텅스토바나드산, 실리코텅스텐산, 실리코몰리브덴산, 실리코몰리브도텅스텐산, 실리코몰리브도텅스토바나드산 및 이들의 산 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0074] 12-몰리브도인산($H_3PMO_{12}O_{40}$) 및 12-텅스토인산($H_3PW_{12}O_{40}$) 및 이들의 혼합물로부터 선택된 헤테로다중산에 의해 탁월한 결과가 성취되었다.
- [0075] $-CH_2-O-$ 단위를 형성하는 단량체 성분의 중합을 위한 개시제로서 사용되는 헤테로다중산 또는 그의 산 염의 양은 상기 단량체 성분의 총량을 기준으로 0.1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 0.2 내지 40 ppm, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5 ppm이다.
- [0076] 또 다른 실시태양에서, 양이온 중합을 위한 개시제는 하나 이상의 양성자산 및 양성자산의 하나 이상의 염을 포함하며, 여기에서 상기 하나 이상의 양성자산은 황산, 테트라플루오로봉산, 과염소산, 플루오르화된 알킬 셀폰산, 염소화된 알킬 셀폰산 또는 아릴 셀폰산이며, 여기에서 상기 양성자산의 염은 양성자산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 및/또는 양성자산의 치환된 암모늄 염이고, 상기 암모늄 염의 양이온은 하기 화학식 Ib를 갖는다:
- [0077] [화학식 Ib]
- $$\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ R^1 - N^{\oplus} - R^2 \\ | \\ R^4 \end{array}$$
- [0078]
- [0079] 상기 식에서,
- [0080] R^1 내지 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬기 또는 아릴기이다.
- [0081] R^1 내지 R^4 가 독립적으로 수소, 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸 또는 아릴기, 예를 들어 페닐 또는 4-메톡시페닐인 하기 화학식 Ib를 갖는 치환된 암모늄 이온이 특히 바람직하다:
- [0082] 화학식 Ib
- $$\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ R^1 - N^{\oplus} - R^2 \\ | \\ R^4 \end{array}$$
- [0083]
- [0084] 치환된 암모늄 이온이 또한 바람직한데, 그 이유는 상기 양성자산을 상응하는 아민과 혼합함으로써 상응하는 염이 매우 간단히 제조되기 때문이다. 따라서, 트라이에틸아민 및 트라이플루오로메탄셀폰산의 혼합은 트라이에틸암모늄 트라이플레이트를 형성한다.
- [0085] 유용한 유기 양이온은 양자화된 질소 화합물, 예를 들어 양자화된 이미다졸 및 양자화된 아미드를 추가로 포함한다. 유용한 아미드는 예를 들어 다이메틸폼아미드, 다이메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈을 포함한다.
- [0086] 상기 염의 음이온은 낮은 친핵성 및 양호한 열 안정성 때문에 선택된다. 예로는 퍼클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트, 헥사플루오로포스페이트 및 바람직한 트라이플루오로메타 네설포네이트가 있다.
- [0087] 양성자산 대 염의 몰비를 넓은 창 내에서 변화시킬 수 있다. 대체적으로, 1:0.01 내지 1:2000의 양성자산 대 염의 몰비가 가능하며, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:10, 보다 바람직하게는 1:0.8 내지 1:8의 범위, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:4의 범위이다.
- [0088] 상기 사용되는 개시제의 양은 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 10^{-6} 중량% 내지 1 중량%의 범위, 바람직하

계는 10^{-5} 중량% 내지 10^{-3} 중량%의 범위, 및 보다 바람직하게는 2×10^{-5} 중량% 내지 5×10^{-4} 중량%의 범위이다. 상기 사용되는 개시제의 양은 상기 양성자산의 화학 조성 및 상기 단량체 또는 단량체 혼합물의 화학 조성에 따라 변한다. 예를 들어, 전형적으로 트라이옥산과 다이옥솔란과의 공중합의 경우보다 1,3,5-트라이옥산의 단독 중합에 보다 적은 개시제가 사용된다.

[0089] 상기 중합을 종결시키기 위해서, 중합체와 나란히, 전환되지 않은 단량체 및/또는 부산물, 예를 들어 트라이옥산 및 폼알데하이드를 여전히 포함하는 반응 혼합물을 탈활성화제와 접촉되게 한다. 상기 탈활성화제를 벌크 형태로 또는 불활성 용매로 희석된 형태로 상기 중합 혼합물에 첨가할 수 있다. 그 결과 상기 활성 쇄 단부가 신속하고 완전히 탈활성화된다.

[0090] 사용될 수 있는 탈활성화제는 상기 중합 반응을 종결시키는 바와 같은 방식으로 상기 활성 쇄 단부와 반응하는 화합물들이다. 예로는 유기 염기 트라이에틸아민 또는 멜라민, 및 또한 무기 염기 칼륨 카보네이트 또는 나이트륨 아세테이트가 있다. 매우 약한 유기 염기, 예를 들어 카복스아미드, 예를 들어 다이메틸폼아미드를 사용하는 것이 또한 가능하다. 3급 염기가 특히 바람직하며, 예로는 트라이에틸아민 및 헥사메틸멜라민이 있다.

[0091] 상기 염기의 사용 농도는 바람직하게는 상기 중합 물질을 기준으로 1 ppm 내지 1 중량%이다. 10 ppm 내지 5000 ppm의 농도가 바람직하다.

[0092] 상기 중합은 임의의 적합한 반응기에서 발생할 수 있다. 단지 예시적인 목적으로 도 1을 참조하여, 옥시메틸렌 중합체의 제조 방법의 하나의 실시태양을 예시한다. 도 1에 예시된 공정은 하나 이상의 단량체를 연속적으로 중합시켜 옥시메틸렌 중합체를 형성시키는 연속 공정이다. 상기 공정 동안, 폼알데하이드 및 임의의 다른 잔류 단량체들이 회수되고 이들은 상기 폼알데하이드를 본 명세에 따라 환상 아세탈로 전환시키기 위한 장치로 공급된다.

[0093] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 공정은 중합 반응기(10)를 포함한다. 하나 이상의 단량체를 개시제와 함께 상기 중합 반응기(10)에 공급한다. 예를 들어, 상기 단량체는 트라이옥산만을 단독으로 포함하거나 공단량체, 예를 들어 1,3-다이옥솔란과 함께 포함할 수 있다. 도 1에 예시된 실시태양에서, 중합은 초기에 이종 상으로 발생하며, 이는 고체 중합체가, 아직 소모되지 않은 단량체와 함께 침전됨을 의미한다. 목적하는 경우, 쇄이동제, 예를 들어 아세탈 또는 폼알데하이드, 또는 조절제, 예를 들어 메틸알을 또한 상기 반응기에 첨가할 수도 있다. 이종 중합을 약 60 °C 내지 약 150 °C, 예를 들어 약 80 °C 내지 약 140 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 압력은 전형적으로 약 15 바 내지 약 100 바, 예를 들어 약 25 바 내지 약 50 바이다.

[0094] 초기 중합 동안, 온도 및 압력은 상기 중합체가 상기 반응 혼합물을 침전되어 고체/액체 혼합물을 형성하도록 설정된다. 상기 중합 전환은 약 10% 내지 약 80%, 예를 들어 약 50% 내지 약 70%이다.

[0095] 하나의 실시태양에서, 일단 중합이 이종 상으로 개시되면, 상기 반응기(10) 내의 온도를 상기 고체/액체 혼합물이 실질적으로 동종이 되도록 상승시킨다. 상기 온도 상승은 도 1에 도시된 바와 같은 단일 반응기에서 상기 이종 상과 실질적으로 동종인 상 사이에 연속적인 전이가 존재하도록 상기 반응기에서 발생할 수 있다. 그러나, 또 다른 실시태양에서, 상기 이종 상이 제 1 반응기에서 발생할 수 있는 반면, 상기 동종 상은 제 2 및 별도의 반응기에서 발생할 수 있다.

[0096] 실질적으로 동종인 상의 형성을 야기하는 상기 온도 상승은 상기 반응기(10)의 일부에 열을 적용함으로써 발생시킬 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 중합/결정화 열을 또한 사용하여 상기 온도를 상승시킬 수 있다. 궁극적으로, 상기 반응기(10) 내의 온도 및 압력을, 중합이 일정한 온도 프로파일로 수행되도록 조절할 수 있다. 조절된 온도 프로파일은 상기 중합체의 성질들 중 일부를 목적하는 대로 조절할 수 있게 한다. 상기 중합/결정화 열의 조절된 사용은 효율적인 에너지 사용을 허용한다.

[0097] 상기 전체 중합에 대한 온도 프로파일은 전형적으로 초기에 약 65 °C에서부터 탈활성화 전에 약 250 °C까지 변화한다. 상기 동종 상 동안 온도 및 체류 시간을, 하나의 실시태양에서 바람직하지 못한 부반응을 억제하기 위해서 최소화시킬 수 있다. 상기 동종 상을 약 150 °C 내지 약 250 °C, 예를 들어 약 160 °C 내지 약 200 °C의 온도에서 수행할 수 있다.

[0098] 목적하는 양의 시간 후에, 상기 동종 상을 상기 중합 반응기(10)에 탈활성화제를 가함으로써 탈활성화시킨다. 그러나, 다른 실시태양들에서, 탈활성화가 상기 동종 상에 실질적으로 도달하기 전에 발생할 수도 있다.

[0099] 도 1에 도시된 바와 같이, 하나의 실시태양에서, 상기 중합체 용융물을 상기 중합 반응기(10)로부터 가수분해 챔버(20)로 공급한다. 가수분해는 전적으로 선택적이지만, 불안정한 단부 기, 예를 들어 포미에이트 단부 기

및/또는 헤미아세탈 기를 제거할 수 있다. 가수분해는 쇄 단부로부터 첫 번째 가수분해 안정성 기로의 폼알데하이드 단위의 해제(unzipping)를 도출할 수 있다. 결과적으로, 가수분해는 보다 안정한 옥시메틸렌 중합체를 생성시킨다.

[0100] 챔버(20)에서의 가수분해는 다양한 기법 및 공정들을 사용하여 발생할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 탈활성화된 옥시메틸렌 중합체를 열가수분해로서 공지된 공정에서 승온으로 가열하여 상기 불안정한 단부 기를 제거할 수 있다. 열가수분해 동안, 상기 중합 혼합물을 약 160 °C를 초과하는 온도, 예를 들어 약 170 °C를 초과하는 온도, 예를 들어 약 180 °C 내지 약 220 °C, 예를 들어 약 180 °C 내지 약 200 °C의 온도로 가열할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 중합체를 약 20 분 동안 약 190 °C의 온도로 가열할 수 있다.

[0101] 또 다른 실시태양에서, 상기 가수분해 챔버(20)는 하나 이상의 용매들의 혼합물을 함유할 수 있다. 상기 용매는 예를 들어 물, 메탄올, 에탄올 및/또는 아이소프로판올을 포함할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 예를 들어 가수분해 챔버(20)는 물 및 메탄올을 포함하는 가수분해 혼합물을 함유할 수도 있다. 상기 가수분해 혼합물의 온도는 약 160 °C 내지 약 220 °C일 수 있다.

[0102] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 옥시메틸렌 중합체를 상기 가수분해 챔버(20)로부터 압출기/휘발조(30)로 운반 할 수 있다. 압출기(30)에서, 폼알데하이드를 포함한 잔류 단량체들을 포함할 수 있는 휘발성 성분들을 동시에 제거하면서 상기 중합체를 펠릿으로 압출시킬 수 있다. 상기 휘발성 성분들을 다양한 기법을 사용하여 제거할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 휘발성 성분을 감압 흡출을 통해 상기 압출기(30)로부터 제거 할 수 있다. 특히, 상기 휘발성 구성성분들을 흡입에 의해, 상기 압출기(30)를 통해 공급되는 혼합물로부터 배출시킬 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 휘발성 성분들을 다수의 위치들에서 상기 압출기로부터 배출 시킬 수 있다.

[0103] 또 다른 실시태양에서, 기체를 상기 휘발성 성분들을 수거하는 압출기(30)를 통해 공급할 수 있다. 상기 기체는 예를 들어 불활성 기체, 예를 들어 질소일 수 있다.

[0104] 이어서, 본 명세에 따라 상기 중합 공정으로부터 수거된 휘발성 성분들을 반응기(40)(기체 스트림 중에 함유된 임의의 폼알데하이드를 하나 이상의 환상 아세탈로 전환시키도록 설계된다)로 공급한다. 도 1에 예시된 실시태양에서, 상기 휘발성 성분들은 상기 압출기(30)로부터 배출된다. 그러나, 상기 휘발성 성분들을 상기 중합체 공정으로부터 임의의 목적하는 위치에서 분리시킬 수 있음은 물론이다. 일반적으로, 상기 휘발성 성분들을 상기 중합의 상당 부분이 발생한 후에 수거한다. 예를 들어, 상기 휘발성 성분들을 상기 공정으로 공급된 단량체의 60% 이상, 예를 들어 약 70% 이상, 예를 들어 약 80% 이상이 상기 옥시메틸렌 중합체로 전환된 후에 제거할 수 있다.

[0105] 상기 중합 공정 동안 수거된 휘발성 성분들은 폼알데하이드, 잔류 단량체, 및 가능하게는 다른 휘발성 구성성분들을 함유한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 휘발성 성분들을 함유하는 부산물 스트림(35)을 상기 반응기(40)에 직접 공급할 수 있다. 그러나, 다른 실시태양들에서, 다양한 전처리 단계들이, 상기 휘발성 성분들을 상기 반응기(40)로의 공급 전에 존재할 수도 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 휘발성 성분들을 상기 휘발성 성분들의 상기 반응기(40)로의 공급 전에 다양한 불필요한 구성성분들을 제거하기 위해 증류 컬럼 또는 세척 장치로 공급할 수도 있다. 상기 반응기(40)는 폼알데하이드 및 잔류 단량체, 예를 들어 트라이옥산을 수용하기에 매우 적합하다.

[0106] 하나의 실시태양에서, 상기 휘발성 성분들을 기체의 형태로 상기 반응기(40)에 공급할 수 있다. 예를 들어, 상기 휘발성 성분들은 상기 반응기(40)로 공급되는 기상 폼알데하이드를 함유할 수 있다. 상기 실시태양에서, 상기 반응기(40)는 역류 세척기를 포함할 수도 있다. 특히, 촉매와 선택적으로 배합된 비양성자성 화합물을 상기 반응기(40)를 통해 하향으로 흐르고 환상 아세탈로의 전환을 위해 상기 기상 폼알데하이드와 접촉할 수 있다. 상기 촉매는 상기 비양성자성 화합물과 배합된 액체일 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 상기 촉매는 상기 반응기 내에 함유된 고체를 포함할 수도 있다.

[0107] 또 다른 실시태양에서, 상기 중합체 공정으로부터 제거된 폼알데하이드는 수용액 중에 함유되어 상기 반응기(40)로 공급될 수 있다. 상기 반응기(40)에서, 상기 수성 폼알데하이드 용액은 환상 아세탈로의 전환을 위해 상기 비양성자성 화합물 및 촉매와 배합될 수 있다.

[0108] 이어서, 도 1에 도시된 바와 같이, 하나의 실시태양에서, 상기 반응기(40)에서 생성된 임의의 환상 아세탈을 옥시메틸렌 중합체의 생성을 위해서 다시 상기 중합체 공정으로 공급할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 새로 형성된 환상 아세탈은 상기 중합체 공정으로부터 제거된 잔류 단량체와 함께 상기 중합 반응기(10)로 다시 공급될

수 있다.

[0109] 상술한 바와 같이, 상기 옥시메틸렌 공정으로부터 제거된 폼알데하이드 또는 폼알데하이드 공급원은, 상기 폼알데하이드 공급원과 비양성자성 화합물 및 촉매와의 접촉에 의해 환상 아세탈로 전환된다. 본 발명에 사용된 바와 같이, 비양성자성 화합물은 해리될 수 있는 임의의 상당량의 수소 원자를 함유하지 않는 화합물이다.

[0110] 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 상기 반응 조건 하에서 액체이다. 따라서, 상기 비양성자성 화합물은 약 180 °C 이하, 바람직하게는 약 150 °C 이하, 보다 바람직하게는 약 120 °C 이하, 특히 약 60 °C 이하의 용점을 가질 수 있다.

[0111] 실용적인 이유 때문에, 바람직한 순서로(용점이 낮을수록 더 바람직하다) 약 50 °C 이하, 약 40 °C 이하 및 약 30 °C 이하 및 약 20 °C 이하의 용점을 갖는 비양성자성 화합물을 사용하는 것이 유리하다. 특히, 약 25 또는 약 30 °C에서 액체인 비양성자성 화합물이, 생산 플랜트 내에서 펌프에 의해 쉽게 운반될 수 있기 때문에 적합하다.

[0112] 더욱이, 상기 비양성자성 화합물은 1 바에서 측정된 약 120 °C 이상, 바람직하게는 약 140 °C 이상, 보다 바람직하게는 약 160 °C 이상, 특히 약 180 °C 이상의 비등점을 가질 수 있다. 추가의 실시태양에서 상기 비양성자성 화합물의 비등점은 약 200 °C 이상, 바람직하게는 약 230 °C 이상, 보다 바람직하게는 약 240 °C 이상, 더욱 바람직하게는 약 250 °C 이상, 특히 약 260 °C 이상 또는 270 °C 이상이다. 상기 비등점이 높을수록 환상 아세탈, 특히 본 명세의 방법에 의해 형성되는 트라이옥산 및/또는 테트록산이 종류에 의해 더 양호하게 분리될 수 있다. 따라서, 본 명세의 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물의 비등점은 상기 형성된 환상 아세탈의 비등점보다 약 20 °C 이상, 특히 상기 트라이옥산 및/또는 테트록산의 비등점보다 약 20 °C 이상 더 높다.

[0113] 추가로, 상기 환상 아세탈과 공비화합물을 형성하지 않는, 특히 트라이옥산과 공비화합물을 형성하지 않는 비양성자성 화합물이 바람직하다.

[0114] 본 발명의 바람직한 실시태양에서 상기 반응기(40) 중의 반응 혼합물 또는 액체 매질은 상기 비양성자성 화합물(들)을 20 중량% 이상, 바람직하게는 약 40 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 특히 약 90 중량% 이상으로 포함하며, 여기에서 상기 중량은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다. 상기 액체 매질 또는 반응 혼합물 또는 액체 혼합물(A)은 하나 이상의 비양성자성 화합물(들)을 포함할 수 있다.

[0115] 바람직한 실시태양에서 상기 액체 매질은 비양성자성 화합물로 필수적으로 이루어진다. "필수적으로 이루어지는"은 상기 액체 매질이 상기 비양성자성 화합물(들)을 약 95 중량% 이상, 바람직하게는 약 98 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 99 중량% 이상, 특히 약 99.5 중량% 이상, 특히 약 99.9 중량% 이상으로 포함함을 의미한다. 본 발명의 추가의 실시태양에서 상기 액체 매질은 상기 비양성자성 화합물이다, 즉 상기 액체 매질은 상기 비양성자성 화합물로 이루어진다.

[0116] 상기 폼알데하이드 공급원을 적어도 부분적으로 용해시키거나 흡수하는 액체 비양성자성 화합물은 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 전환에 관하여 탁월한 결과를 도출하는 것으로 밝혀졌다.

[0117] 따라서, 상기 반응 조건 하에서 상기 폼알데하이드 공급원을 적어도 부분적으로 용해시키거나 흡수하는 비양성자성 화합물이 바람직하다. 반응 온도에서 파라폼알데하이드를 약 0.1 중량% 이상의 양으로 용해시키는(98 중량% 폼알데하이드, 2 중량% 물)[또한 $P_n = \text{폼알데하이드의 몰}/\text{물의 몰} = (98/30)/(2/18) = \text{약 } 29$ 로서 나타낼 수 있다] 비양성자성 화합물이 바람직하며, 여기에서 상기 중량은 상기 용액의 총 중량을 기준으로 한다.

[0118] 상기 방법에 사용되는 비양성자성 화합물은 극성 비양성자성 화합물, 특히 이극성 화합물일 수 있다. 극성 비양성자성 용매가 상기 폼알데하이드 공급원을 용해시키기에 훨씬 더 적합하다. 비극성 비양성자성 화합물, 예를 들어 비치환된 탄화수소(예를 들어 환상 탄화수소, 예를 들어 사이클로헥산, 또는 지환상 탄화수소, 예를 들어 헥산, 옥탄, 데칸 등) 또는 비치환된 불포화된 탄화수소 또는 비치환된 방향족 화합물은 덜 적합하다. 따라서, 바람직한 실시태양에 따라 상기 비양성자성 화합물은 비치환된 탄화수소 또는 비치환된 불포화된 탄화수소 또는 비치환된 방향족 화합물이 아니다. 더욱이, 바람직하게 상기 반응 혼합물은 비치환된 탄화수소 및/또는 비치환된 불포화된 탄화수소 및/또는 비치환된 방향족 화합물을 약 50 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 미만, 특히 약 5 중량% 미만, 예를 들어 약 1 중량% 미만 또는 약 0 중량%의 양으로 포함한다.

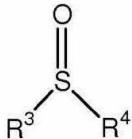
- [0119] 할로겐 함유 화합물은 환경적인 태양 및 상기 품알데하이드 공급원을 용해시키는 그의 제한된 능력으로 인해 덜 바람직하다. 더욱이, 상기 할로겐화된 지방족 화합물을 상기 플랜트의 용기 또는 파이프에 부식을 유발시킬 수도 있으며 상기 할로겐화된 화합물로부터 형성된 환상 아세탈을 분리시키기가 어렵다.
- [0120] 하나의 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물은 할로겐이 없다. 추가의 바람직한 실시태양에서 상기 반응 혼합물은 약 50 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 1 중량% 미만 또는 0 중량%의 할로겐화된 화합물을 포함한다.
- [0121] 마찬가지로, (액체)이산화황의 사용은 상기 환상 아세탈의 단리를 어렵게 한다. 따라서, 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 이산화황이 없다. 추가의 바람직한 실시태양에서 상기 반응 혼합물은 약 50 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 1 중량% 미만 또는 0 중량%의 이산화황을 포함한다.
- [0122] 극성 비양성자성 화합물이 특히 바람직하다. 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물은 25 °C에서 측정된, 약 15 초과, 바람직하게는 약 16 초과 또는 약 17 초과, 더욱 바람직하게는 약 20 초과, 보다 바람직하게는 약 25 초과, 특히 약 30 초과의 비정적 유전율을 갖거나, 상기 비양성자성 화합물이 25 °C 초과의 융점을 갖는 경우 상기 비 유전율을 상기 비양성자성 화합물의 융점에서 측정한다.
- [0123] 상기 비정적 유전율, ϵ_r 은 하기와 같이 정전기장에 대해 측정될 수 있다: 먼저 시험 축전기의 정전용량 C_o 을 플레이트 사이를 진공으로 하여 측정한다. 이어서, 동일한 축전기 및 플레이트간의 거리를 사용하여, 상기 플레이트 간의 비양성자성 화합물의 정전용량 C_x 를 측정한다. 이어서 비 유전상수를 하기와 같이 계산할 수 있다:
- $$\epsilon_r = C_x/C_o.$$
- [0125] 본 발명의 의미 내에서 상기 비 유전율을 25 °C에서 측정하거나 상기 비양성자성 화합물이 25 °C 초과의 융점을 갖는 경우에 상기 비 유전율을 상기 비양성자성 화합물의 융점에서 측정한다.
- [0126] 본 발명의 추가의 태양에 따라 상기 비양성자성 화합물은 이극성 비양성자성 화합물이다.
- [0127] 본 발명의 의미 내에서 상기 비양성자성 화합물은 25 °C에서 측정된, 일반적으로 15 초과, 바람직하게는 25 초과 또는 30 초과의 상기 정의한 바와 같은 비 유전율을 갖는 이극성 및 비-양성자성 화합물이거나, 상기 비양성자성 화합물이 25 °C 초과의 융점을 갖는 경우에 상기 비 유전율을 상기 비양성자성 화합물의 융점에서 측정한다.
- [0128] 상기 방법을, 상기 품알데하이드 공급원을 상기 액체 매질 또는 반응 혼합물 또는 액체 혼합물(A)에 완전히 용해시키거나 흡수시키는 방식으로 수행한다.
- [0129] 따라서, 하나의 실시태양에 따라 상기 품알데하이드 공급원 및 비양성자성 화합물은 반응 조건 하에서 동종상을 형성한다.
- [0130] 적합한 비양성자성 화합물은 유기 설폭사이드, 유기 설폰, 유기 설포네이트 에스터, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0131] 바람직한 실시태양에 따라 상기 비양성자성 화합물은 황 함유 유기 화합물로부터 선택된다.
- [0132] 더욱이, 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 환상 또는 지환상 유기 설폭사이드, 지환상 또는 환상 설폰, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0133] 하기 화학식 I에 의해 나타낸 바와 같은 비양성자성 화합물에 의해 탁월한 결과를 성취할 수 있다:
- [0134] [화학식 I]
-
- [0135]
- [0136] 상기 식에서,

- [0137] n 은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;
- [0138] 상기 고리 탄소 원자들은 바람직하게는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0139] 화학식 I의 바람직한 화합물은 세폴란, 메틸세폴란, 다이메틸세폴란, 에틸세폴란, 다이에틸세폴란, 프로필세폴란, 다이프로필세폴란, 부틸세폴란, 다이부틸세폴란, 웬틸세폴란, 다이웬틸세폴란, 및 헥실세폴란뿐만 아니라 옥틸세폴란이다.
- [0140] 가장 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물은 세폴란(테트라하이드로티오펜-1,1-다이옥사이드)이다.
- [0141] 세폴란은 상기 폼알데하이드 공급원에 탁월한 용매이며, 산성 조건 하에서 안정하고, 상기 촉매를 탈활성화하지 않으며, 트라이옥산과 공비혼합물을 형성하지 않는다. 더욱이, 상기 세폴란은 상기 반응 조건 하에서 불활성인 용매이다.
- [0142] 달리 나타내지 않는 한, "반응 혼합물"이란 표현은 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 반응에 사용되는 혼합물을 지칭한다. 상기 반응 혼합물의 개별적인 성분들의 농도 및 양은 상기 반응 초기에서의 농도 및 양을 지칭한다. 즉 상기 반응 혼합물은 그의 출발 물질의 양, 즉 초기 성분의 양에 의해 한정된다.
- [0143] 마찬가지로, "액체 혼합물(A)"에 대해 한정된 양은 반응 초기, 즉 반응 전의 성분들의 양을 지칭한다.
- [0144] 상기 폼알데하이드 공급원은 환상 아세탈로 반응하며, 그 결과 상기 폼알데하이드 공급원의 농도가 감소하는 동시에 상기 환상 아세탈의 농도는 증가한다.
- [0145] 상기 반응의 초기에서 본 발명의 전형적인 반응 혼합물은 세폴란에 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 용해되거나 흡수되는 폼알데하이드 공급원 및 촉매를 포함한다.
- [0146] 더욱이, 본 발명의 특히 바람직한 실시태양은 촉매의 존재 하에서 폼알데하이드 공급원을 반응시킴을 포함하는 환상 아세탈의 제조 방법(여기에서 상기 반응은 세폴란 중에서 수행된다), 또는 촉매 및 세폴란의 존재 하에서 폼알데하이드 공급원으로부터의 환상 아세탈의 제조 방법이다.
- [0147] 추가의 바람직한 비양성자성 화합물을 하기 화학식 II에 의해 나타낸다:
- [0148] [화학식 II]
-
- [0149]
- [0150] 상기 식에서,
- [0151] R¹ 및 R²는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 독립적으로 메틸 또는 에틸을 나타낸다.
- [0152] 다이메틸 세폰이 특히 바람직하다.
- [0153] 추가의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물을 하기 화학식 III에 의해 나타낸다:
- [0154] [화학식 III]
-
- [0155]
- [0156] 상기 식에서,
- [0157] n은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;

[0158] 상기 고리 탄소 원자들은 바람직하게는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

[0159] 적합한 비양성자성 화합물을 또한 하기 화학식 IV에 의해 나타낸다:

[0160] [화학식 IV]



[0161]

[0162] 상기 식에서,

[0163] R³ 및 R⁴는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 독립적으로 메틸 또는 에틸을 나타낸다.

[0164] 다이메틸 살포사이드가 특히 바람직하다.

[0165] 적합한 비양성자성 화합물을 지방족 다이나이트릴, 바람직하게는 아디포나이트릴로부터 선택할 수 있다.

[0166] 본 발명의 추가의 태양에서 2 개 이상의 비양성자성 화합물들의 혼합물을 사용한다. 비양성자성 화합물들의 혼합물을 사용하여 상기 비양성자성 매질의 용점을 감소시킬 수 있다. 바람직한 실시태양에서 상기 비양성자성 화합물은 살풀란 및 다이메틸 살포사이드의 혼합물을 포함하거나 상기 혼합물로 이루어진다.

[0167] 본 발명의 방법을 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 전환을 위해 촉매의 존재 하에서 수행한다. 적합한 촉매는 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 전환을 촉진하는 임의의 성분이다.

[0168] 상기 촉매는 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈, 바람직하게는 트라이옥산 및/또는 테트록산으로의 전환(반응)을 위한 촉매이다.

[0169] 대개, 양이온성 촉매를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 환상 아세탈의 형성은 이종으로 또는 동종으로 촉매화될 수 있다. 상기 촉매가 이종인 경우에 상기 폼알데하이드 공급원 및 비양성자성 화합물을 포함하는 액체 혼합물을 고체 촉매 또는 비혼화성 액체 촉매와 접촉시킨다. 전형적인 액체 비혼화성 촉매는 액체 산성 이온 교환 수지이다. 고체 촉매는 상기 촉매가 반응 조건 하에서 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 고체 형태로 존재함을 의미한다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 전형적인 고체 촉매는 고체 지지체 상에 고정된 산 이온-교환 물질, 루이스산 및/또는 브론스테드산이며, 여기에서 상기 지지체는 무기 물질, 예를 들어 SiO₂ 또는 유기 물질, 예를 들어 유기 중합체일 수 있다.

[0170] 그러나, 촉매가 반응 혼합물 중에 용해되는 동종 촉매화가 바람직하다.

[0171] 바람직한 촉매는 브론스테드산 및 루이스산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 촉매는 바람직하게는 트라이플루오로메탄설폰산, 과염소산, 메탄설폰산, 톨루엔설폰산 및 황산, 및 이들의 유도체, 예를 들어 무수물 또는 에스터, 또는 반응 조건 하에서 상응하는 산을 생성시키는 임의의 다른 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 봉소 트라이플루오라이드, 아르세닉 웬타플루오라이드와 같은 루이스산을 또한 사용할 수 있다. 상기 언급한 개별적인 촉매들 모두의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0172] 상기 촉매는 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 약 0.001 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5 중량% 또는 약 0.01 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5 중량%의 양으로 사용된다.

[0173] 유리하게, 상기 비양성자성 화합물은 촉매를 필수적으로 탈활성화시키지는 않는다. 일반적으로, 폼알데하이드 공급원으로부터의 환상 아세탈의 형성에 사용되는 촉매는 양이온성 촉매, 예를 들어 브론스테드산 또는 루이스산이다. 바람직하게, 상기 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물은 본 발명의 방법에 사용되는 촉매를 필수적으로 탈활성화시키지는 않는다. 비양성자성 용매, 예를 들어 다이메틸폼아미드(DMF), 다이메틸아세트아미드(DMAC) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP)은 너무 염기성이고 따라서 상기 촉매를 탈활성화시킬 수 있으며, 결과적으로 상기 용매는 덜 적합하다. 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 액체 반응 혼합물은 아미드가 필수적으로 없다, 바람직하게는 아실 또는 환상 아미드가 필수적으로 없다. 필수적으로 없다는 상기 아미드가 약 5

중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 특히 약 0.01 중량% 미만, 특히 0.001 중량% 미만 또는 약 0 중량%의 양으로 존재할 수 있음을 의미하며, 여기에서 상기 중량은 상기 액체 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0174] 나이트로기 함유 화합물은 바람직하지 못한 부산물을 도출하거나 심지어 상기 품알데하이드 공급원에 대해 불충분한 용해도를 나타낼 수 있다.
- [0175] 따라서, 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 나이트로기 및/또는 질소 원자를 포함하지 않는다. 더욱이, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물은 비-방향족 비양성자성 화합물이다. 특히 상기 비양성자성 화합물은 나이트로벤젠 또는 방향족 나이트로 화합물이 아니다. 더욱이, 바람직하게, 상기 비양성자성 화합물은 에테르를 포함하지 않는다.
- [0176] 본 발명의 의미 내에서, 상기 비양성자성 화합물은, 상기 반응 조건 하에서 상기 사용되는 브론스테드산 촉매의 약 95% 미만, 바람직하게는 약 50% 미만, 보다 바람직하게는 약 10% 미만이 상기 비양성자성 화합물을 양자화하는 경우 상기 촉매를 탈활성화시키지 않는다. 루이스산 촉매가 사용되는 경우, 상기 비양성자성 화합물은, 상기 반응 조건 하에서 상기 루이스산 촉매의 약 90 중량% 미만, 바람직하게는 약 50 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 미만이 상기 비양성자성 화합물과 착체를 형성하는 경우 상기 촉매를 탈활성화시키지 않는다.
- [0177] 상기 양자화 및 착체 형성의 정도를 NMR 분광학, 예를 들어 ^1H 또는 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 측정할 수 있다. 상기 양자화 및 착체 형성의 정도를 250 °C에서, 바람직하게는 $d_6\text{-DMSO}$ 중에서 측정한다.
- [0178] 상기 촉매의 탈활성화를 또한 하기의 방식으로 측정할 수 있다:
- [0179] 10 g의 상업적으로 입수할 수 있는 파라 품알데하이드(95 중량%)를, 기상 품알데하이드가 달아날 수 없도록 하는 방식으로 상기 파라 품알데하이드를 용해시키기에 충분한 온도에서 100 g의 설플란에 용해시킨다. 등명한 용액이 90 °C에서 유지되며 0.1 중량%의 트라이플산을 가한다. 트라이옥산의 형성 속도를 측정한다(시간의 함수로서 트라이옥산의 농도를 측정함으로써).
- [0180] 동일한 실험을, 10 g의 설플란 대신 시험하고자 하는 10 g의 비양성자성 화합물을 사용함을 제외하고, 반복한다. 상기 트라이옥산의 형성 속도가 초기 실험의 속도의 약 1%보다 훨씬 더 큰 경우, 바람직하게는 약 5%를 초과하는 경우, 보다 바람직하게는 약 10%를 초과하는 경우, 문제의 비양성자성 화합물은 촉매를 탈활성화시키지 않는 것으로(그의 활성이 감소할 수는 있다 하더라도) 결론을 내린다.
- [0181] 상기 비양성자성 화합물은 상기 촉매의 탈활성화를 피하기 위해서 너무 염기성이어서는 안 된다. 다른 한편으로 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 반응 조건 하에서 상기 품알데하이드 공급원과 화학적으로 반응하지 않는다, 즉 상기 화합물은 불활성 비양성자성 화합물이다.
- [0182] 바람직하게, 상기 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물은 상기 품알데하이드 공급원 또는 본 발명의 방법에 의해 수득된 환상 아세탈과 화학적으로 반응해서는 안 된다. 물 및 알콜과 같은 화합물은 품알데하이드와 반응하기 때문에 적합하지 않다. 본 발명의 의미 내에서 비양성자성 화합물은 하기의 시험 기준을 충족시킬 때 상기 품알데하이드 공급원과 화학적으로 반응하지 않는다:
- [0183] 5 g의 상업적으로 입수할 수 있는 파라 품알데하이드(95 중량%)를 0.1 중량%의 트라이플루오로메탄설폰산을 함유하는 100 g의 비양성자성 화합물에 가하고 기상 품알데하이드가 달아날 수 없도록 밀폐된 용기에서 교반하면서 120 °C에서 1 시간 동안 가열한다. 상기 비양성자성 화합물의 약 1 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.01 중량% 미만이 화학적으로 반응한 경우, 상기 비양성자성 화합물은 상기 품알데하이드 공급원과 반응하지 않은 것으로 간주된다. 상기 비양성자성 화합물이 상기 기준을 충족시키는 경우, 상기 화합물은 불활성인 것으로 간주된다.
- [0184] 더욱이, 상기 산성 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물을 필수적으로 안정해야 한다. 따라서, 지방족 에테르 또는 아세탈은 비양성자성 화합물로서 덜 적합하다. 상기 비양성자성 화합물은 상기 비양성자성 화합물이 하기의 시험 조건을 충족시키는 경우 본 발명의 의미 내에서 산성 조건 하에서 안정한 것으로 간주된다:
- [0185] 0.5 중량%의 트라이플루오로메탄설폰산을 함유하는 시험하고자 하는 100 g의 비양성자성 화합물을 120 °C에서 1 시간 동안 가열한다. 상기 비양성자성 화합물의 약 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.05 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.01 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.001 중량% 미만이 화학적으로 반응한 경우, 상기 비양성자성 화합물은 산성 조건 하에서 안정한 것으로 간주된다.

- [0186] 본 발명의 방법 및 반응 혼합물 및 액체 혼합물(A)에 사용되는 폼알데하이드 공급원은 주로 폼알데하이드를 생성시킬 수 있거나 폼알데하이드인 임의의 화합물 또는 그의 올리고머 또는 (공)중합체일 수 있다. 본 명세의 방법에서, 상기 폼알데하이드 공급원은 일반적으로 기상 폼알데하이드를 포함하는 폼알데하이드이거나 폼알데하이드의 수용액을 포함한다.
- [0187] 일반적으로, 기상 폼알데하이드를 도 1에 도시된 바와 같이 반응기(40)에 공급하는 경우 보다 양호한 전환 효율이 성취된다. 특히, 상기 반응기(40) 중에 함유된 물의 양을 최소화시키는 경우 전환 및 수율이 개선될 수 있다.
- [0188] 추가의 태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원의 수 함량 및/또는 양성자성 화합물의 함량은 10000 ppm 미만, 바람직하게는 1000 ppm 미만, 가장 바람직하게는 100 ppm 미만, 예를 들어 5 내지 80 ppm이며, 여기에서 상기 ppm(백만당 부)은 상기 폼알데하이드 공급원 혼합물의 총 중량을 지칭한다.
- [0189] 상기 수성 폼알데하이드 용액의 폼알데하이드 함량은, 수용액 중에 함유될 때, 바람직하게는 상기 수성 폼알데하이드 용액의 총 중량을 기준으로 약 60 내지 약 90 중량%, 보다 바람직하게는 약 65 내지 약 85 중량%의 범위이다.
- [0190] 본 발명의 방법을 또한 폼알데하이드로부터 유도되는 환상 아세탈의 비를 변화시키기 위해 사용할 수 있다. 따라서, 상기 폼알데하이드 공급원은 폼알데하이드로부터 유도되는 트라이옥산, 테트록산 및 환상 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되는 환상 아세탈을 추가로 포함할 수 있다.
- [0191] 바람직하게, 상기 반응 혼합물은 상기 폼알데하이드 공급원을 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 80 중량% 또는 약 1 내지 약 80 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 75 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 70 중량% 범위, 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 70 중량% 범위, 특히 30 내지 60 중량%의 양으로 포함한다.
- [0192] 상기 폼알데하이드 공급원을 상기 비양성자성 화합물에 고 농도로 용해시킬 때 전환에 관하여 특히 양호한 결과가 성취될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0193] 따라서, 추가의 태양에서 상기 폼알데하이드 공급원의 양은 상기 폼알데하이드 공급원 및 비양성자성 화합물로 이루어진 동종 액체 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상, 바람직하게는 5 내지 75 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 15 내지 60 중량%의 범위이다.
- [0194] 바람직한 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원 대 비양성자성 화합물의 중량비는 약 1:1000 내지 약 4:1, 바람직하게는 1:600 내지 약 3:1, 보다 바람직하게는 약 1:400 내지 약 2:1, 더욱 바람직하게는 약 1:200 내지 약 1:1, 특히 바람직하게는 약 1:100 내지 약 1:2, 특히 약 1:50 내지 약 1:3, 예를 들어 약 1:20 내지 약 1:6 또는 약 1:15 내지 약 1:8의 범위이다.
- [0195] 전형적으로, 상기 반응을 약 0 °C 초과, 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 150 °C의 범위, 보다 바람직하게는 약 10 °C 내지 약 120 °C, 더욱 바람직하게는 약 20 °C 내지 약 100 °C, 가장 바람직하게는 약 30 °C 내지 약 90 °C의 온도에서 수행한다.
- [0196] 본 발명의 추가의 태양에서 상기 반응을 0 °C 초과, 바람직하게는 0 °C 내지 200 °C 범위, 보다 바람직하게는 20 °C 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 40 °C 내지 130 °C, 가장 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C, 특히 80 °C 내지 120 °C 또는 80 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0197] 상기 반응 동안의 압력은 일반적으로 약 10 밀리바 내지 약 20 바, 예를 들어 약 0.5 바 내지 약 10 바, 예를 들어 약 0.5 바 내지 약 2 바일 수 있다.
- [0198] 본 발명의 방법의 추가적인 이점은 상기 환상 아세탈을 상기 반응 혼합물로부터 쉽게 분리시킬 수 있다는 것이다. 상기 환상 아세탈, 특히 트라이옥산을 증류에 의해 상기 반응 혼합물로부터 높은 순도 등급으로 분리시킬 수 있다. 특히 상기 환상 아세탈의 비등점보다 약 20 °C 더 높은 비등점을 갖는 비양성자성 화합물(예를 들어 설플란)이 사용되는 경우에 상기 형성된 환상 아세탈을 간단히 증류시킬 수 있다. 설플란이 비양성자성 화합물로서 사용되는 경우에, 형성된 트라이옥산을, 설플란과 트라이옥산과의 공비혼합물의 형성 없이 증류시킬 수 있다. 본 발명의 방법을 회분식 또는 연속식 공정으로 수행할 수 있다.
- [0199] 바람직한 실시태양에서 상기 방법을 연속식 공정으로서 수행하며, 여기에서 폼알데하이드 공급원을 촉매를 포함하는 액체 매질에 연속적으로 공급하고, 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산을 증류와 같은 분리 방법에 의해

연속적으로 분리(단리)시킨다.

[0200] 본 발명의 방법은 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 대단히 높은 전환율을 도출한다.

[0201] 바람직한 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 최종 전환은 초기 폼알데하이드 공급원을 기준으로 10%를 초과한다.

[0202] 상기 최종 전환은 액체 시스템에서 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 전환율을 지칭한다. 최종 전환은 상기 액체 시스템에서 성취된 최대 전환에 상응한다.

[0203] 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 최종 전환율, 상기 반응의 끝에서 상기 반응 혼합물 중의 환상 아세탈의 양(상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타냄)을 $t=0$ 에서 상기 반응의 초기에서의 폼알데하이드 공급원의 양(상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타냄)으로 나눔으로써 계산할 수 있다.

[0204] 예를 들어 상기 폼알데하이드 공급원의 트라이옥산으로의 최종 전환율 하기와 같이 계산할 수 있다:

[0205] 최종 전환 = (반응의 끝에서 중량%로 나타낸 반응 혼합물 중의 트라이옥산의 양)/($t=0$ 에서 중량%로 나타낸 반응 혼합물 중의 폼알데하이드 공급원의 양[반응 혼합물 중의 폼알데하이드 공급원의 초기량])

[0206] 본 발명 방법의 추가의 바람직한 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈, 바람직하게는 트라이옥산 및/또는 테트록산으로의 최종 전환은 12% 초과, 바람직하게는 14% 초과, 보다 바람직하게는 16% 초과, 더욱 바람직하게는 20% 초과, 특히 30% 초과, 특히 50% 초과, 예를 들어 80% 초과 또는 90% 초과이다.

[0207] 본 발명 방법의 추가의 바람직한 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈, 바람직하게는 트라이옥산 및/또는 테트록산으로의 전환은 12% 초과, 바람직하게는 14% 초과, 보다 바람직하게는 16% 초과, 더욱 바람직하게는 20% 초과, 특히 30% 초과, 특히 50% 초과, 예를 들어 80% 초과 또는 90% 초과이다.

[0208] 본 명세를 하기의 실시예에 관하여 더욱 양호하게 이해할 수 있다.

실시예 1

[0210] 무수 폼알데하이드를 약 120 °C 및 80 mbar의 압력에서 약 1 g/분의 비율로 파라폼알데하이드(분석: 96 중량%, 아크로스 오가닉스(Acros Organics)로부터)의 열분해에 의해 제조하였다. 상기 폼알데하이드 기체는 약 40 °C에서 0.1 중량% 트라이플산과 함께 500 g의 설플란(<0.1 중량% 수)을 함유하는 흡수 컬럼에서 흡수되었다. 1 시간 후에, 상기 흡착 컬럼 중의 설플란을 트라이에틸아민으로 중화시키고 GC 및 설파이트 적정에 의해 분석하였다. 하기의 조성이 밝혀졌다:

[0211] 트라이옥산: 8.3 중량%

[0212] 테트록산: 1.1 중량%

[0213] 폼알데하이드: 0.6 중량%

[0214] 메틸 포메이트: 0.5 중량%

[0215] 반응 혼합물 중의 폼알데하이드에서 트라이옥산으로의 최종 전환: 77.5%

[0216] 반응 혼합물 중의 폼알데하이드의 트라이옥산 및 테트록산으로의 최종 전환: 88%

실시예 2

[0218] 무수 폼알데하이드를 1 g/분의 비율로 파라폼알데하이드의 열분해에 의해 제조하였다. 상기 폼알데하이드 기체는 0.1 중량% 트라이플루오로메탄설폰산과 함께 500 g의 설플란(<0.1 중량% 수)을 함유하는 흡수 컬럼에서 흡수되었다. 상기 반응을 30 내지 40 °C에서 수행한다. 50 분 후에, 상기 흡착 컬럼 중의 설플란을 기체 크로마토그래피(GC) 및 설파이트 적정에 의해 분석하였다. 하기의 조성이 밝혀졌다:

[0219] 트라이옥산: 6.8 중량%

[0220] 테트록산: 0.9 중량%

[0221] 폼알데하이드: 1.1 중량%

[0222] 메틸 포메이트: 0.7 중량%

[0223] 반응 혼합물 중의 폼알데하이드에서 트라이옥산으로의 최종 전환: 71.6%

[0224] 반응 혼합물 중의 폼알데하이드의 트라이옥산 및 테트록산으로의 최종 전환: 81.1%

[0225] 본 발명에 대한 상기 및 다른 변형 및 변화들은, 첨부된 특허청구범위에 보다 구체적으로 나열된 본 발명의 진의 및 범위로부터 이탈됨 없이 당해 분야의 통상적인 숙련가들에 의해 실행될 수 있다. 또한, 다양한 실시태양들의 태양들을 전적으로 부문적으로 대체시킬 수 있음은 물론이다. 더욱 또한, 당해 분야의 통상적인 숙련가들은 상기 설명이 단지 예시를 위한 것이며, 상기와 같이 첨부된 특허청구범위에 상기와 같이 추가로 개시된 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아님을 알 것이다.

도면

도면1

