

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C25B 3/10	(11) 공개번호 특1999-0077244	(43) 공개일자 1999년 10월 25일
(21) 출원번호 10-1998-0705388	(86) 국제출원번호 PCT/US1997/00658	(87) 국제공개번호 WO 1997/26389
(22) 출원일자 1998년 07월 14일	(86) 국제출원출원일자 1997년 01월 16일	(87) 국제공개일자 1997년 07월 24일
번역문제출일자 1998년 07월 14일	(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본	
(30) 우선권주장 60/010,345 1996년 01월 16일 미국(US)	(71) 출원인 몬산도 캄파니 존 에이치. 뷰센 미합중국미조리주 63167 세인트루이스시 노스린드버그 불바드 800	
(72) 발명자 베글리, 멜빈, 알. 미합중국, 미조리주 63128, 세인트 루이스, 킹버드 레인 4799 듀톤, 모니카, 씨. 미합중국, 플로리다주 32533, 캔톤먼트, 글렌모어 드라이브 1422 칼로타, 데니스, 제이. 미합중국, 미조리주 63026, 펜톤, 그린 미스트 드라이브 1306		
(74) 대리인 김동엽, 김예숙, 임석재		

심사청구 : 없음

(54) 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 제조방법

요약

알칸올-가용성 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 혼합 지지 전해질을 포함하는 알칸올 용액에서의 디알킬 말레이트의 전해 하이드로다이머 커플링 반응에 의해서 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트가 생성된다.

명세서

기술분야

본 발명은 디알킬 말레이트로부터 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 제조하는 전해(electrolytic) 방법에 관한 것이다. 이 생성물은 상응하는 유리산인 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산의 전구물질(precursors)로서 유용하다. 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 상응하는 유리산으로의 전환은, 미합중국 특허 제5,298,653호에서 설명되고 특허청구된 바와 같이 수행될 수 있다. 이 문헌은 여기에서 참고문헌으로 통합된다.

상응하는 유리산인 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산은 폴리에스터-코튼 블렌드 패브릭에 유효한 영구적인 인쇄제(press agent)인 것으로 미합중국 농무부에 의해 밝혀졌으며, 이러한 목적 수행을 위해 다양으로 사용된다는 사실이 발견되었다. 따라서, 이러한 유리산의 효과적인 제조방법은 매우 바람직하고 유용한 것으로 판단된다. 그러나, 이러한 제조방법에 요구되는 필요조건은 영구적인 인쇄제로서의 적합성에 중요한 요인이 되는 허용가능한 색상 퍼포먼스(color performance) 성질을 나타내는 생성물을 제조하여야 한다는 것이다.

배경기술

다양한 활성 올레핀의 전해 환원성 커플링(electrolytic reductive coupling)은 당분야에서 연구되고 보고되어 왔다. 많은 이러한 연구는 분할(divided) 전지중의 수용성 시스템을 포함하며, 사차 암모늄염과 같이 음의 방전전위를 갖는 지지 전해질염을 종종 포함한다. 그러나, 바람직한 환원성 커플링반응은

나라, 예를들면 간단한 환원반응 및 중합반응과 같은 바람직하지 못한 부반응들이 빈번하게 일어나게 된다. 다양한 지지 전해질의 사용을 포함한, 이러한 반응들의 다양한 파라미터들이 논의되어 왔다. 참고 유기 전기화학, 2판(Baizer and Lund, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y., 1983). 이 참고문헌의 669 페이지에 따르면, 예를들면 비분할(undivided) 전지들은 (i) 올레핀과 반응생성물이 양극(anode)에서 실질적으로 산화되지 않고, (ii) 수용성 시스템중의 양극에서 발생하는 산소가 바람직하지 못한 부반응들을 촉진시키지 않는다는 조건하에 작동가능하다고 기술되어 있다. 뿐만 아니라, 669 페이지 및 672 페이지에서, 디에틸말레이트의 다이머화반응(dimerization) 및 양극 라디칼들의 다이머화 반응속도의 증가에 있어 알칼리 금속 양이온들의 영향에 대해서 언급되어 있다.

일렉트로하이드로다이머화 반응(electrohydrodimerization)이라고도 불리우는, 디에틸말레이트의 전해 하이드로다이머화 반응은 바이어 등(Journal of the Electrochemical society, 114(10), 1024-1025(1967))에 의해서 보고되어 왔다. 기술된 방법에 따르면, 전기분해는 분할 전해전지중의 디메틸포름아미드와 물의 음극액을 사용하여 수행되었다. 이 참고문헌은, 다른 모든 조건들이 균등할 때, 나트륨이온의 존재하에서 보다 테트라에틸암모늄 이온의 존재하에서 하이드로다이머화 반응이 많이 일어난다고 지적하였다. 전기분해는 3시간 동안 수행되었으며, 일반적으로 약 50%의 전환율을 나타내고, 일정량의 하이드로다이머와 기타 다른 생성물이 수득되었다.

메탈론은 환원 메카니즘의 연구를 위해 용매로서 사용되어 왔다. 사조 등, Collections Of Czechoslovakia Chemical Communications, 52, 2132-2141(1957)에 의해서 다양한 지지 전해질을 포함하는 말레산과 푸마르산의 묽은 메탈용액 -- 예를들면, 0.0025 또는 0.005 몰/리터 -- 의 매달린(hanging) 수는 전극을 사용한 사이클릭 볼타모그램이 제시되었고, 환원메카니즘이 논의되었다. 이 참고문헌은 말레산과 푸마르산의 상응하는 디메틸에스테르의 이중결합 환원은 일단계로 수행됨을 가정하고 있다.

디알킬 말레이트의 일렉트로하이드로다이머화는 당분야에 공지되어 있다. 미합중국 특허 제5,244,546호에는 디알킬 말레이트의 전해 환원성 커플링 반응에 의해서 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트가 생성되는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 따르면, 실질적으로 무수의 알칸올중에서 상당한 농도의 디알킬 말레이트와 지지 전해질을 포함하는 전기분해 매질(electrolysis medium)을 비분할 전해 전지에서 전기분해시키므로써, 일렉트로하이드로다이머화가 수행된다. 보고된 바에 의하면, 이 반응은 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 우수한 수율로 생성하게 된다.

그러나, 많은 경우에 특히 상업적인 규모의 방법에 있어서 공지된 방법에 비하여 바람직한 생성물 수득(퍼센트)의 적은 증가는 굉장한 경제적인 잇점을 나타내게 된다. 따라서, 새로운 생성물 및 오래된 바람직한 생성물을 제조하는 신규한 또는 개선된 방법을 개발하려는 연구노력이 지속적으로 이루어지고 있다. 따라서, 본 발명의 방법의 발견으로 일렉트로하이드로다이머화 분야에 결정적인 진보를 가져다주는 것으로 여겨진다.

**발명의 요약**

본 발명은 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 일렉트로하이드로다이머화 제조방법에 관한 것이다. 따라서, 본 발명의 주요 목적은 알칸올-함유 액체 전기분해 매질에서의 디알킬 말레이트의 일렉트로하이드로다이머 커플링의 개선된 일렉트로하이드로다이머화 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적, 측면 및 장점은 후술되는 설명 및 청구범위를 통하여 당업자들에게 명백하게 될 것이다.

상기한 본 발명의 목적은 흑연 양극과 흑연 음극을 구비한 전해 전지에서 디알킬 말레이트, 알칸올-가용성 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트가 혼합된 지지 전해질을 포함하는 실질적으로 무수의 액체 전기분해 매질을 전기분해하여 디알킬말레이트의 일렉트로하이드로다이머화를 수행하므로써 상응하는 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 생성하는 단계를 포함하는 본 발명의 방법에 의해서 달성된다.

본 발명의 방법에 따라 얻어지는 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트는 당분야에 잘 알려진 수많은 통상적인 회수절차에 의해서 쉽게 회수될 수 있다. 여기에서 참고문헌으로 통합되는, 미합중국 특허 제5,248,396호에 개시된 회수절차들은 특별하게 주목할 만한 가치가 있다.

**바람직한 구체예의 설명**

알칸올-가용성 알칼리금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트가 혼합된 지지 전해질을 포함하는 알칸올 용액에서의 디알킬 말레이트의 전해 하이드로다이머 커플링반응은 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트에 대한 우수한 선택성과 수율을 제공하게 된다. 그에 따르면, 상응하는 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 생성하는 디알킬 말레이트의 하이드로다이머 커플링반응을 유발하기 위하여, 흑연 양극과 흑연 음극을 구비한 전해 전지에 포함되는, 디알킬 말레이트, 디알킬 말레이트의 알킬기에 상응하는 알칸올 및 알칸올-가용성 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트가 혼합된 지지 전해질을 포함하는 실질적으로 무수의 액체 전기분해 매질을 통하여 전류가 흐르게 된다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 상당한 농도의 디알킬 말레이트 반응물을 포함하는 액체 전기분해 매질의 사용과 전기분해 중의 상당한 전류의 사용을 수반하며, 적절한 반응시간내에 상당량의 상응하는 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트 생성물의 수득을 수반한다.

본 발명의 방법은 일반적으로 디알킬 말레이트를 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 실제로 고려하면, 에스테르 작용부(functionalities)의 알킬기가, 예를 들면 탄소수가 1~6인 저급알킬기인 디알킬 말레이트가 실질적인 관심의 대상이 될 것이다. 뿐만 아니라, 디알킬 말레이트의 에스테르 작용부에 두 알킬기가 포함되므로, 이 알킬기들은 동일하거나 상이한 것일 수 있다는 점에 주목하여야 할 것이다. 그러나, 다시 실제로 고려하면, 상기한 두 알킬기는 동일한 것이 바람직하다. 이와같은 방식으로 적합한 알칸올 용매의 선택은 지나치게 특별한 고려없이 결정된다.

디알킬 말레이트 중에서, 디메틸 말레이트가 바람직한 반응물이며, 여기에서 본 발명의 목적을 예시하는

데 사용된다. 그러나, 디에틸 말레이트, 디-n-프로필 말레이트, 디이소프로필 말레이트, 디-n-부틸(및 이의 이성질체) 말레이트, 디-n-펜틸(및 이의 이성질체) 말레이트 및 디-n-헥실(및 이의 이성질체) 말레이트도 역시 본 발명의 목적을 수행하는데 있어 사용하기에 적합하다. 그러나, 에스테리든지 또는 알칸올 용매이든지 간에 알킬 사이즈가 증가함에 따라 전기저항이 증가하는 경향이 있으며, 그에 의해서 전력 사용량은 덜 효율적인 것으로 인식된다. 고분자량 알칸올의 부가적인 잇점은 주위온도에서 고형화 되는 경향이 있다는 점이며, 그에 의해서 액체 전기분해 매질을 제공하는데 높은 온도를 필요로 한다.

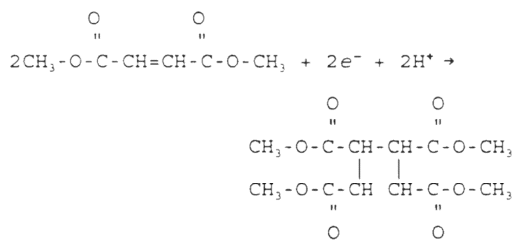
디알킬 말레이트의 에스테르 작용부의 다양한 알킬기들의 이름 뒤에 오는 용어 '및 이의 이성질체'는 여기에서 선택하는 알킬기의 이성질체를 나타내기 위하여 사용된다. 예를들면, '디-n-부틸'의 뒤에 오는 '및 이의 이성질체'는 이소부틸, 이차(sec)-부틸 및 삼차(tert)-부틸과 같은 이성질 부틸기(명백히 명명된 n-부틸과는 다른)를 가리킨다. 따라서, 용어 '디-n-부틸(및 이의 이성질체) 말레이트'는 디-n-부틸 말레이트, 디이소부틸 말레이트, 디-이차-부틸 말레이트 및 디-삼차-부틸 말레이트를 나타낸다.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 알칸올은 디알킬 말레이트의 알킬기에 상응하는 알킬기를 포함하는 것들이다. 이러한 필요조건은 에스테르와 디알킬 말레이트의 교체에 따른 어려움을 피하게 된다. 그러나, 디알킬 말레이트와 함께 하는 특별한 이유 때문에, 저급 알킬기, 예를들면 탄소수가 1~6인 알킬기를 갖는 알칸올만이 실질적인 관심의 대상이 될 것이다. 적합한 알칸올의 예로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필 알코올), 1-부탄올, 2-부탄올(이차-부틸알코올), 2-메틸-1-프로판올(이소부틸 알코올), 2-메틸-2-프로판올(삼차-부틸 알코올), 1-펜탄올, 2-펜탄올(이차-아밀 알코올), 3-펜탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올 등이 있다. 이들 알코올 중에서, 일반적으로 메탄올은 (a) 단순 알코올 중에서 가장 높은 유전율을 가지며, (b) 단순 알코올 중에서 가격이 가장 저렴하며, (c) 더 높은 수준의 단순 알코올의 경우 보다 높은 전류효율을 나타내며, (d) 주위온도에서 액체상태이므로 쉽게 액체 전기분해 매질을 제공하며, (e) 선택된 디알킬 말레이트로서 디메틸 말레이트의 사용을 용이하게 하고, (f) 바람직한 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트 생성물인 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트로부터 상대적으로 쉽게 분리된다는 점에서 바람직하다.

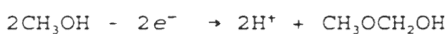
발명의 배경에서 제시된 바와 같이, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 중요한 용도는 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산으로의 전환을 수반하며, 폴리에스터-코튼 블렌드 패브릭에 유호한 영구적인 인쇄제로서의 유용성이 발견된다. 이러한 목적수행을 위해서는, 가장 단순한 에스테르인 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트가 매우 적합하며, 일반적으로 바람직한 것이다. 결과로서, 동일 생성물의 중간물질로서 다른 테트라알킬 에스테르를 선택할 이유가 통상적으로는 전혀 없게 된다.

본 발명의 이론에 의해 제한되거나 또는 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것은 바람직하지 않지만, 반응(1), (2) 및 (3)은 예시의 목적으로 사용되는 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 제조하는 메탄올에서의 디메틸 말레이트의 반응에 수반되는 반응들을 나타내고 있다.

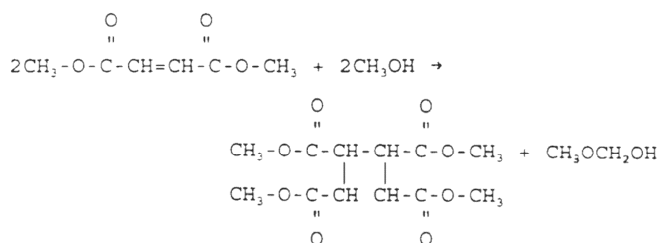
(1) 음극 반응 :



(2) 양극 반응 :



(3) 반응(1) + 반응(2) :



양극에서 예상되는 반응생성물인 메톡시메탄올은 포름알데히드의 헤미아세탈이다. 혼합 생성물중의 포름알데히드의 존재는 확인되었지만, 이는 메톡시메탄올의 해리반응에 의해서 형성될 수도 있다. 부가적으로 가능한 중간물질은 양극반응에서의  $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 와  $\text{CH}_2\text{OH}$  및 양성자와 아세테이트 이온(지지 전해질 성분으로서 사용됨)에서 유래된 아세트산 및 양성자와 알콕사이드 이온[지지 전해질 성분으로서 사용될때(참고, 예를들면 비교예 6)]에서 유래된 알칸올을 포함한다. 또한, 알콕사이드 예를들면 메톡사이드( $\text{CH}_3\text{O-}$  또는  $\text{MeO-}$ )는  $\text{CH}_3\text{OH}$  또는  $\text{MeOH}$ 와 같은 알칸올의 음극 반응으로 생성될 수 있다.

중간물질로서 양극에 존재하는  $\text{CH}_2\text{OH}$ 는 디알킬 말레이트의 이중결합에 첨가되어 바람직하지 못한 부산물들의 생성을 야기시킴에 따라, 특히 비분할 전해 전지가 사용될 때, 바람직한 하이드로다이머인 테트

라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트에 대한 선택성을 상당히 손실할 수 있는 가능성을 제공하게 된다. 그러나 바람직한 비분할 전해전지에서 바람직한 하이드로다이머가 우수한 선택성과 수율로 얻어지는 경우에는, 이러한 바람직하지 못한 부반응이 중요한 및/또는 상당한 정도로 일어나지 않게 된다. 실제로는, 비분할 전해전지가 양극에서 생성되는 양성자들이 전기분해 매질을 매우 자유롭게 통과하는 것을 허용하여 음극에서의 하이드로다이머화 반응과 관련하여 생성되는 이온들, 메톡사이드와 같은 알콕사이드를 양성자화함으로써, 알콕사이드 이온들의 반응과 폴리머화 반응을 방해할 가능성을 피할 수 있기 때문에, 비분할 전해전지의 사용은 유리한 것으로 여겨진다.

본 발명의 방법에 따르면, 전해 하이드로다이머화 반응은 혼합 지지 전해질에 의해서 효과적이고 효율적으로 수행되는 것으로 발견되었다. 뿐만 아니라, 본 발명의 방법에 따라 혼합 지지 전해질을 사용함으로써, 바람직한 하이드로다이머인 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 예상밖으로 높은 선택성과 수율로 얻는다는 것을 발견하게 되었다.

알칸올을 기초로 하는 전기분해 매질이 필요로 하는 전류를 전도하기에 충분한 전도도를 가져야만 한다는 것은 당업자들에게는 명백한 사실일 것이다. 그리고, 전혀 이상적이지 않은 전도도를 갖는 매질이 사용될 수도 있지만, 경제적인 관점에서는 매우 높은 저항을 갖지 않으므로써, 실질적으로 비효율적인 전류의 사용을 피하는 것이 바람직하다. 비효율적인 전류의 사용을 최소화하는 것이 바람직하다고 여겨지므로, 적합한 지지 전해질, 예를들면 알칸올을 기초로 하는 전기분해 매질에 대해서 충분히 높은 방전 전위를 갖는 전해질을 첨가하므로써 전기분해 매질의 전도도가 향상된다.

여기에서 사용된 용어 '지지 전해질'은 전류를 전달할 수 있지만 전기분해 조건하에서 전류를 방전하지 않는 전해질을 의미한다. 그러나, 방전전위는 전극물질과 이의 표면조건 및 전기분해 매질내의 여러 가지 물질들에 따라서 다양해지게 된다.

용어 '염'은 예를들면 산과 염기의 반응생성물과 같은 양이온과 음이온으로 이루어진 화합물을 통상적으로 의미하는 것이다.

전기분해 매질의 전도도를 향상시키기 위해서, 본 발명의 방법에 따라 알칸올-가용성 혼합 지지 전해질이 사용된다. 본 발명의 방법에 따르면, 혼합 지지 전해질은 알칼리 금속 아세테이트 및 사차 암모늄 테트라플루오로보레이트를 포함한다. 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트의 몰비는 약 40/1~약 200/1이며, 약 60/~약 180/1의 몰비가 바람직하고, 약 80/1~약 160/1의 몰비가 가장 바람직하다.

알칼리 금속 아세테이트 중에서, 적합한 양이온은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 포함하며, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함하고, 가장 바람직하게는 일반적으로 나트륨이다.

사차 암모늄 테트라플루오로보레이트의 적합한 사차 암모늄 양이온의 비제한적인 예로는 테트라메틸암모늄, 테트라아세틸 암모늄, 테트라-n-프로필암모늄, 테트라이소프로필암모늄, 테트라-n-부틸암모늄, 테트라라이소부틸암모늄, 테트라-tert-부틸암모늄 등과 같은 테트라알킬암모늄 양이온, 페닐트리에틸암모늄 등과 같은 헤테로사이클릭 암모늄 양이온 및 알킬아릴암모늄 양이온을 포함하며, 사차 암모늄 테트라플루오로보레이트가 전기분해 매질내에서 우수한 용해도와 전도도를 나타내고 환원되기 어렵다는 점에서 일반적으로 테트라알킬암모늄 양이온이 바람직하다.

용어 '사차 암모늄'은 질소 상에 치환된 네 개의 유기작용기들을 갖는 양이온을 통상적으로 의미한다.

본 발명의 방법에 따르면, 전기분해는 전극에 적용되는 광범위한 전류세기와 전류밀도를 포함하는 광범위한 전기분해 조건하에서 수행된다. 본 발명의 방법은 5mA/cm<sup>2</sup>미만의 매우 낮은 전류밀도에서부터 100 또는 200mA/cm<sup>2</sup> 이상에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 전해전지의 이용을 최대화하기 위해서 고전류밀도가 유리하게 사용된다는 것을 인식할 것이다. 그러나, 이와 동시에 고전류밀도의 촉진인자는, 비용을 포함하여, 결과적으로 발생하는 높은 전해전지 전압과 저항 및 열발생과 균형을 이루어야만 한다. 일반적으로, 바람직한 전류밀도는 약 15mA/cm<sup>2</sup>~약 50mA/cm<sup>2</sup>이며, 가장 바람직하게는 약 20mA/cm<sup>2</sup>~약 25mA/cm<sup>2</sup>이다.

본 발명의 방법은 전기분해 매질을 구성하는 성분들의 광범위한 농도에 걸쳐서 수행될 수 있다. 예를들면 디알킬 말레이트의 농도는 한정된 임계치가 아니다 ; 이는 전기분해 매질의 알칸올에 대한 디알킬 말레이트의 용해도에 의해서만 한정된다. 그러나, 전기분해 매질에 포함되는 성분들의 농도가 증가함에 따라 전기분해 매질의 전기저항이 증가하는 경향이 있다는 사실이 인식된다. 따라서, 적합한 디알킬 말레이트의 농도는 약 5중량% 미만에서부터 50중량% 이상까지이며, 이 농도에서 바람직한 하이드로다이머 생성물인 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트가 높은 선택성과 높은 수율로 얻어지게 된다. 그러나, 디알킬 말레이트의 바람직한 농도는 전기분해 매질의 중량을 기본으로 하여 적어도 약 15중량%~약 40중량%이다. 생성된 하이드로다이머 생성물(전해 하이드로다이머 커플링 반응의 완결 후)도 역시 상기한 농도 범위를 갖는 것이 적합하고 바람직하다.

혼합 지지 전해질의 농도는 한정된 임계치가 아니며, 상당한 정도로 다양할 수 있다. 그러나, 일반적으로 전도도를 위해서 더욱 묽은 농도는 불필요하다. 농도가 클수록 전도도가 향상되지만, 일반적으로 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 타입의 지지 전해질은 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 타입의 알칸올에 대해서 그다지 가용성이지는 않다. 그리고, 선택한 알칸올에 대한 용해도를 초과하는 양으로 지지 전해질을 사용하는 데 따른 잇점은 전혀 없다. 전술한 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트의 몰비가 약 40/1~약 200/1일 때, 혼합지지 전해질의 적합한 농도는 전기분해 매질의 중량을 기본으로 하여 약 0.5중량%~약 5중량%이며, 바람직하게는 약 1.0중량%~약 3.5중량%이다.

전기분해 반응동안에 농도가 변하기 때문에, 일반적으로 디알킬 말레이트 반응물에 대해서 제시되는 농도범위는 초기 농도이며, 전기분해 반응은 다음과 같이 제한되는 것은 아니지만, 배치반응 또는 일련의 배치반응으로서 수행되고, 연속방식으로 수행될 수 있다.

연속방식의 수행은 생성물의 제거를 위해 연속적이거나 또는 간헐적으로 전해질 스트림을 샘플링(sampling)하면서 전극들 사이에 흐르는 전해질 스트림을 재순환시키는 단계를 수반할 수 있다.

이와 동시에, 전기분해 매질을 구성하는 성분들의 바람직한 농도를 적절하게 유지시키기 위해서, 소모된 성분들을 연속적으로 또는 간헐적으로 새로이 보충함으로써 전기분해 매질이 보강될 수 있다.

바람직한 하이드로다이머 생성물에 대한 선택성은 높은 전환율에서 매우 우수하기 때문에, 통상적으로 전기분해 반응은 매우 높은 전환율, 예를 들면 75% 보다 큰 디알킬 말레이트의 전환율에서 수행된다. 뿐만 아니라, 재순환을 위해서 하이드로다이머 생성물로부터 미반응 디알킬 말레이트를 분리해내는데 있어서 높은 전환율은 불필요한 단계, 조작 및 경비를 피하게 한다. 바람직한 구체예에서, 전기분해 반응은 약 90% 또는 그 보다 높은 디알킬 말레이트의 전환율에서 수행된다. 그러나, 디알킬 말레이트가 소량으로 존재하거나 또는 전혀 존재하지 않는 전기분해 매질을 사용하는 연속적인 전기분해 반응은 전극의 감소(degradation)를 증가시키게 된다.

바람직하지 못한 부반응들이 일어날 수 있다는 점이 주목될 것이다. 예를들면, 디메틸 2-메톡시숙신네이트[또는 간단하게 디메틸메톡시숙신네이트(MeODMS)]를 생성하는 경쟁적인 화학적 부반응이 일어나는 것으로 발견되었다. 일반적으로, 상기 부반응의 발생정도는 전기분해 매질 또는 반응 시스템의 성분들에 디알킬 말레이트 반응물이 노출되는 시간에 따라 좌우된다. 그러한 이유로, 디알킬 말레이트의 상대적으로 낮은 초기농도를 사용하고 일련의 후속 배치반응들에서 부가적인 디알킬 말레이트를 첨가함으로써, 일련의 배치 반응들로서 전기분해반응을 수행하는 것이 바람직할 수도 있다. 이러한 일련의 배치반응들에서, 최종 배치반응은 생성물의 분리에 앞서 높은 전환율로 수행될 수 있다. 디알킬 말레이트의 접촉시간을 최소화하는 또다른 방법은 반응시스템중의 물질의 양과 디알킬 말레이트 반응물의 양과 비교하여, 특히 전극 표면적에 대해서 큰 전해 전지를 사용하는 것이다. 또 다른 방법은, 바람직하지 못한 경쟁적인 화학적 부반응을 위한 화학적 추진력을 감소시키기 위해서 디알킬 말레이트의 농도를 낮게 유지시키면서 지속적인 공급과 방출방식으로 일정한 교반 탱크 반응을 사용하는 것이다.

반응시간의 조절은 전류공급으로 표현될 수 있다. 특정량의 디알킬 말레이트 반응물의 전환율은 전류의 상응하는 수의 암페어-시간(A-hr)을 필요로 하며, 전기분해 반응에 있어서의 필요한 수의 암페어-시간을 축적하는 시간은 전류 및/또는 전해전지(들)의 수 또는 사이즈를 변화시키므로써 다양하게 될 수 있다. 상기한 내용을 염두에 두고, 동일한 전류가 수반되면 16-전지와 같은 다중-전지 응집체는 상응하는 다중 소전지(lesser cell) 응집체인 경우와 동등한 속도로 암페어-시간을 축적한다는 것은 당업자에게는 명백한 사실일 것이다. 예를들면, 16-전지 응집체는 (8)-전지 응집체인 경우보다 2배의 속도로 암페어-시간을 축적하게 된다. 이와 동시에, 다중-전지 응집체에 포함되는 전해전지들의 수가 많을수록, 동등한 전류를 얻는데 요구되는 전압이 커지게 된다는 사실이 인식될 것이다.

본 발명의 방법에 사용되는 특정타입의 전해전지는 결정적인 것이 아니다. 전해전지는 직접적인 전류원(source)에 연결되어 있는 하나 이상의 양극과 음극을 갖는 글래스 용기로 이루어질 수 있다. 또한 전해 전지는 고무 또는 다른 비전도성 가스킷 또는 스페이서와 같은 절연체에 의해서 분리되는 두 개의 전극들로 이루어질 수 있다. 통상적으로 '샌드위치-타입' 전해전지로서 설명되는 이러한 전해전지에 있어서, 전기분해 매질은 재순환 시스템중의 (두개의) 평행 전극들(음극과 양극)을 지나서 흐르는 것이 바람직하다. 이와같은 배치는 대량의 전기분해 매질이 바람직하게 밀접-배치된 전극 표면을 갖는 상대적으로 작은 전해전지에서 효과적으로 전기분해 반응을 수행하도록 한다.

대규모 생산용 전해전지는 적어도 5A, 때때로 10A 이상을 사용하는 것으로 고려된다. 사용되는 전해전지들의 수와 전류량을 고려할 때, 본 발명의 방법은 전지-암페어(A)당 100g, 바람직하게는 50g 이하 또는 가능하게는 25g 이하의 디알킬말레이트가 존재하도록 하는 전류량과 디알킬말레이트의 양을 통상적으로 사용하게 된다.

여기에서 사용된 용어 '전지-암페어(cell-A)'는 전지의 수 × 전류량을 의미하며, 이는 시간당 암페어-시간[(A-hr)/hr]과 같은 의미를 갖는다.

본 발명의 전기분해 방법은 흑연(판(plate), 펠트, 로드, 화이버 등) 전극, 즉 샌드위치-타입의 전해전지 배열을 통과하여 흐르기에 실제적으로 유리한 흑연 판과 흑연 펠트를 갖는 음극과 양극을 사용하여 실행된다. 전극으로서 선택한 흑연을 사용할 경우에 얻게 되는 부가적인 잇점은, 바람직한 하이드로다이머 커플링반응 생성물인 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트에 대한 높은 선택성과 수율뿐 아니라 디알킬 말레이트 반응물의 높은 전환율을 포함하게 된다. 또한, 흑연은 백금, 평평한 납 또는 카드뮴 전극과 같이 통상적으로 사용되는 공지된 전극물질에 비하여 훨씬 덜 비싸며, 부식으로 인하여 중금속들이 전기분해 매질에 첨가되지 않는다.

본 발명의 방법이 수행되는데 있어서의 온도는 한정적인 임계치는 아니다. 그러나, 바람직하지 못한 부산물의 생성이 증가될 수도 있다는 점에서 지나치게 높은 온도는 피하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 메탄올과 같은 휘발성 알칸올이 전기분해 매질중의 용매로서 사용될 때, 이러한 물질들의 손실을 막기 위해서 높은 온도를 피하는 것이 바람직할 수 있으며, 이러한 목적을 수행하기 위해서 다양한 냉각방법이 사용될 수 있다. 주위 온도로 냉각시키는 방법이 일반적으로 충분하지만, 바람직하다면, 적당한 효율로 바람직한 하이드로다이머 커플링 반응이 일어나는 한 0°C 또는 그 이하의 온도로 냉각시키는 방법이 사용될 수 있다. 알맞은 온도는 약 0°C ~ 전기분해매질중의 용매로서 사용되는 알칸올의 비점을 초과하지 않는 온도의 범위에 해당된다. 예를들면, 알칸올로서 메탄올이 선택될 때, 알맞은 최대 온도는 약 60°C 이다. 그러나, 일반적으로 약 15°C ~ 약 50°C의 온도가 바람직하며, 약 20°C ~ 약 40°C의 온도가 가장 바람직하다.

본 발명의 방법은 대기압, 슈퍼(super)대기압 및 부압(subatmospheric pressures)에서 수행될 수 있다. 그러나, 실용적인 이유 및 장비의 경제성과 구조상의 이유 때문에, 본 발명의 방법은 대략 대기압에서 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 디알킬 말레이트 반응물과 혼합 지지 전해질용 담체로서 사용되는 유일한 물질로서 메탄올과 같은 알칸올을 사용하여 효과적이고 효율적으로 수행될 수 있다. 실질적으로 물이 포함되지 않은 통상적인 산업 등급의 알칸올을 사용하는 것이 매우 적합하다. 대기와 접촉하므로써 얻어지는 미량의 물은 통상적으로 역효과를 나타내기에는 충분하지 못하다. 예를들면, 전기분해 매질중의 2000ppm의 물은 무시할만한 효과를 나타낸다. 그러나, 물이 미량 이상의 양으로 존재하는 것은 피하는 것이 바람

직하며, 소량(퍼센트)의 물일지라도 선택성의 하락을 유발할 수 있고 5중량% 이상의 물이 존재하는 것은 매우 바람직하지 못하다. 바람직하다면, 알칸올, 특히 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 아세토니트릴 및 이의 혼합물과 같은 비양성자성 용매와 함께 조용매(co-solvents)가 사용될 수 있다. 그러나, 용해도 또는 다른 요인들이 조용매의 사용을 유리하게 만드는 특수한 상황일지라도, 일반적으로 조용매의 사용은 바람직하지 못하다.

전기분해 반응의 완결 후, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트 생성물은 전기분해 매질중의 용액에서 약 25중량%의 농도로 존재하게 된다. 전기분해 매질로부터 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 회수는, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트 생성물의 완전한 결정화가 유도 되도록 생성된 반응 혼합물을 냉각시킨 다음, 당업계에 공지된 기술, 예를들면 여과법, 원심분리법 등에 의해 분리시키는 방법에 의해서 수행된다. 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 경우, 결과로서 생성된 반응 혼합물을 0°C 이하, 일반적으로 약 0°C ~ -10°C로 냉각시키는 방법으로 결정화가 수행된다. 여과시킨 다음, 바람직하게는 전기분해 매질용 용매로서 선택하여 사용되는 알칸올로 세척한 다음 건조하므로써, 침전된 결정체들을 상층액으로부터 분리해낸다. 바람직하게는, 재결정화는 선택한 동종의 알칸올과 같은 적합한 용매를 사용하여 수행될 수 있다.

결과로서 생성된 반응 혼합물로부터 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 분리하는 방법에 의해서, 잔류하는 디알킬 말레이트 반응물과 바람직하지 못한 부산물, 예를들면 디알킬숙신네이트와 디알킬 2-알콕시숙신네이트로부터 생성물이 효과적으로 분리된다.

앞서 언급된 바와 같이 여기에서 참고문헌으로 통합되는 미합중국 특허 제5,298,653호에 기술되고 청구된 바와 같이, 바람직한 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트가 테트라에스테르이기 때문에 가수분해 및 정제방법에 의해서 영구적인 인쇄용으로 적합한 상용하는 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산이 제조될 수 있다는 것이 당업자들에게는 명백하게 될 것이다.

본 발명이 명쾌하게 이해되도록 하기 위해서, 본 발명의 현재 알려진 최상의 형태의 실시를 예시하는 다음의 구체예들을 상세하게 기술하였다. 그러나, 상기한 상세한 설명으로부터 본 발명의 사상이 미치는 범위안에서 다양한 변화와 변형이 가능하다는 것이 당업자들에게는 명백할 것이기 때문에, 바람직한 구체예를 제시하면서 본 발명의 적용예를 상세하게 설명하는 것은 단지 예시적인 것에 불과하며, 이는 본 발명을 한정시키고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다.

실시예 1

음극과 양극 모두가 각각 114.75cm<sup>2</sup>의 표면적을 가지며 전극들 간의 갭이 약 1mm인 흑연판 전극들이 구비된 평행판으로 된 샌드위치-타입의 비분할 전해 유량(flow)전지에서 전기분해반응을 수행하였다. 전해 전지의 유체 부피용량은 대략 11.5cm<sup>3</sup>이고, 이의 유량속도는 대략 0.762m/s [m/s ; 2.5ft/s] 이었다. 순환펌프 및 약 20°C로 유지된 재킷 냉동저장고에 전해전지를 연결하였다. 바람직한 양의 디메틸 말레이트(DMM), 메탄올 및 지지전해질을 냉동저장고에 채웠다. 결과로서 얻어진 용액을 약 20°C로 냉각시킨 다음, 초기온도를 20°C로 유지시키면서 전기분해하였다. 결과 및 파라미터는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1에서, 구체적으로 나타낸 것을 제외하고는, 사용된 공식과 약어는 다음과 같이 나타낸다 :

Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>는 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트이며 ;

Bu<sub>4</sub>NOAc는 테트라부틸암모늄 아세테이트이며 ;

Et<sub>4</sub>NBr은 테트라에틸암모늄 브로마이드이며 ;

KHCO<sub>2</sub>는 포름산 칼륨이며 ;

NaBF<sub>4</sub>는 소듐 테트라플루오로보레이트이며 ;

NaDMS는 소듐 디메틸 숙신네이트이며 ;

NaHCO<sub>2</sub>는 포름산 나트륨이며 ;

NaMeAcetOAc는 소듐 메틸아세트아세테이트이며 ;

NaNO<sub>3</sub>는 질산나트륨이며 ;

NaOAc는 소듐 아세테이트이며 ;

NaOMe는 소듐 메톡사이드이고 ; 및

Ni(OAc)<sub>2</sub>는 니켈 아세테이트이다.

표 1

실시 예	DMM <sup>1</sup>				지지 전해질							전체 충전량, g
	g	mol	pl <sup>2</sup>	MeOH, g	g	mmol	mmol/ 100.00g <sup>3</sup>	중량%	물비			
1	78.18	0.54	35.53	137.56	NaOAc	2.12	25.85	11.86	1.00	161.56	217.92	
					Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.054	0.16	0.073		1.00		
2 <sup>10,6</sup>	79.050	0.55	35.92	138.86	NaOAc	2.19	26.71	12.12	1.15	25.86	220.44	
					Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.34	1.033	0.47		1.00		
3	217.30	1.51	35.95	380.80	NaOAc	5.81	70.85	11.72	1.057	40.25	604.49	
					Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.58	1.76	0.29		1.00		
4	83.31	0.59	18.02	376.01	NaOAc	2.39	29.15	6.31	0.57	42.066	461.94	
					Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.23	0.70	0.15		1.00		
5	205.35	1.43	26.92	547.31	NaOAc	9.13	111.34	14.60	1.32	40.19	762.70	
					Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.91	2.77	0.36		1.00		
6 <sup>10</sup>	136.08	0.95	36.22	238.68	NaOAc	0.94	11.46	3.024	1.11	0.19	378.98	
					NaOMe	3.28	60.74	16.027		1.00		
7 <sup>10</sup>	90.63	0.63	34.51	168.66	NaHCO <sub>2</sub>	2.12	36.55	13.98	0.81	--	261.41	
8 <sup>10</sup>	104.65	0.73	35.58	186.46	KHCO <sub>2</sub>	2.99	40.41	13.74	1.017	--	294.10	
9 <sup>10</sup>	212.28	1.47	35.99	371.22	Bu <sub>4</sub> NOAc	21.80	72.43	11.97	3.60	--	605.30	
10 <sup>10</sup>	93.090	0.65	35.82	164.20	NaOAc	2.61	31.83	12.25	1.00	--	259.90	
11 <sup>10</sup>	62.00	0.43	36.03	108.37	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1.72	5.23	3.039	1.00	--	172.09	
12 <sup>10</sup>	206.75	1.44	36.03	361.86	NaHCO <sub>2</sub>	2.34	40.34	7.029	0.92	1.016	573.89	
					KHCO <sub>2</sub>	2.94	39.73	6.92		1.00		
13 <sup>10</sup>	229.57	1.59	35.88	403.43	NaOAc	6.38	77.80	12.16	1.063	39.22	639.80	
					Et <sub>4</sub> NBr	0.42	2.00	0.31		1.00		
14 <sup>10</sup>	269.55	1.87	35.96	472.20	NaOAc	7.48	91.22	12.69	1.049	43.76	749.61	
					Ni(OAc) <sub>2</sub>	0.38	2.15	0.29		1.00		
15 <sup>10</sup>	78.14	0.54	36.96	136.27	NaBF <sub>4</sub>	2.89	26.27	12.089	1.33	--	217.30	
16 <sup>10</sup>	76.10	0.53	35.97	133.70	NaHCO <sub>2</sub>	1.75	30.17	14.25	0.94	13.85	211.79	
					NaBF <sub>4</sub>	0.24	2.18	1.029		1.00		
17 <sup>10</sup>	93.010	0.65	36.08	162.23	NaNO <sub>3</sub>	2.55	30.00	11.64	0.99	--	257.79	
18 <sup>10</sup>	129.20	0.90	34.71	228.15	NaMeAcetOAc	6.42	46.52	12.79	1.76	--	363.77	
19 <sup>10</sup>	170.50	1.18	36.10	295.34	NaDMS	5.30	33.97	7.21	1.12	--	471.14	

표 1(계속)

실시예	CD <sup>5</sup> mA/ cm <sup>2</sup>	Rx Time hr	Conv., mol %	MeODMS <sup>9</sup>	수율, mol% <sup>6</sup> TMBTC <sup>7</sup>	DMS <sup>8</sup>
1	25	5.50	99.78	79.75	13.79	0.00
2 <sup>10,11</sup>	25	7.9		43.02	39.33	3.13
3	25	16.4	100.00	73.03	19.71	2.62
4	25	6.87	100.00	67.58	30.14	1.25
5	25	16.42	100.00	66.11	30.07	2.16
6 <sup>10</sup>	25	9.17	93.90	63.75	10.99	4.48
7 <sup>10</sup>	25	7.67	100.00	70.66	11.74	1.18
8 <sup>10</sup>	25	8.50	98.88	67.19	24.38	2.02
9 <sup>10</sup>	25	16.33	98.23	66.27	14.80	4.92
10 <sup>10</sup>	25	5.30	98.83	66.06	23.010	3.62
11 <sup>10</sup>	25	5.05	80.74	51.11	28.39	0.62
12 <sup>10</sup>	25	16.70	97.28	64.16	27.89	3.89
13 <sup>10</sup>	25	18.75	99.05	55.50	26.66	10.19
14 <sup>10</sup>	25	21.30	95.22	52.40	32.89	10.26
15 <sup>10</sup>	25	7.17	80.34	45.23	33.52	4.73
16 <sup>10</sup>	25	7.35	90.13	43.74	34.77	5.18
17 <sup>10</sup>	25	7.10	81.26	42.47	35.26	3.56
18 <sup>10</sup>	25	7.50	99.65	42.34	10.52	38.26
19 <sup>10</sup>	25	6.75	92.80	39.59	9.54	31.11

<sup>1</sup> 디메틸 말레이트

<sup>2</sup> 용액중의 디메틸말레이트(DMM)의 함량(중량%)

<sup>3</sup> 지지 전해질의 농도(mmol/용액 100.00g)

<sup>4</sup> 용액중의 전체 지지 전해질의 농도(중량%)

<sup>5</sup> 전류밀도(mA/cm<sup>2</sup>)

<sup>6</sup> DMM의 100% 전환율에 대한 수율(mol%)

<sup>7</sup> 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트

<sup>8</sup> 디메틸 숙신네이트

<sup>9</sup> 디메틸 2-메톡시숙신네이트 ; 또는 간단하게는 디메틸 메톡시숙신네이트

<sup>10</sup> 비교예

<sup>11</sup> 혼합 지지 전해질의 몰비 당 비교예

이상과 같이, 본 발명에 따른 방법은 전술한 목적과 잇점을 충분히 만족시킨다는 것을 명백하게 알 수

있다. 다양한 구체예들을 통하여 본 발명이 설명되었지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 전술한 내용에 비추어 볼 때 많은 대안, 변형 및 변화가 당업자들에게는 명백한 것으로 이해된다. 따라서, 이러한 대안, 변형 및 변화는 본 발명의 사상 및 넓은 범위내에 있게 된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

디알킬말레이트, 디알킬말레이트의 알킬기에 상응하는 알칸올 및 알칸올-가용성 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 지지 전해질을 포함하는 실질적으로 무수의 액체 전기 분해 매질을 흑연 양극과 흑연 음극을 사용하는 전해전지에서 전기분해하여 디알킬 말레이트의 일렉트로 하이드로다이머화 반응을 수행함으로써, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트를 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 디알킬 말레이트는 약 5중량% 내지 50중량% 이상의 초기 농도로 전기분해 매질중에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 전기용해 매질중의 디알킬 말레이트의 초기 농도는 적어도 약 15중량%임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 전기분해 매질중의 디알킬 말레이트의 초기 농도는 약 15중량%~약 40중량% 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 디알킬 말레이트는 디메틸 말레이트이며, 알칸올은 메탄올이고, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트는 테트라메틸 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 지지 전해질은 소듐아세테이트/테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 지지 전해질의 몰비는 약 40/1~약 200/1임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 지지 전해질의 몰비는 약 60/1~약 180/1임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 알칼리 금속 아세테이트/사차 암모늄 테트라플루오로보레이트 지지 전해질의 몰비는 약 80/1~약 160/1 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 지지 전해질은 약 0.5중량% ~ 약 5.0 중량%의 농도로 전기분해 매질중에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 전기분해매질 중의 지지 전해질의 농도는 약 1.0중량%~약 3.5중량% 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서, 전기분해 반응은 알칸올의 비점보다 낮은 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 온도는 약 15℃~약 50℃ 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 온도는 약 20℃~약 40℃ 임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서, 전기분해반응은 적어도 약 75%의 디알킬 말레이트가 반응할 때까지 계속 수행되는 것

을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제 1 항에 있어서, 전기분해반응은 적어도 약  $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 전류밀도는 약  $15\text{mA}/\text{cm}^2$ ~약  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서, 테트라알킬 1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트는 냉각시켜 결정화를 유발한 다음 분리하는 단계에 의해서 전기분해 매질로부터 회수되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서, 분리단계는 여과법 및 원심분리법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기술에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 분리단계는 여과법에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.