



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월16일
(11) 등록번호 10-1969615
(24) 등록일자 2019년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 323/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7017191
(22) 출원일자(국제) 2012년11월23일
심사청구일자 2017년11월16일
(85) 번역문제출일자 2014년06월23일
(65) 공개번호 10-2014-0106599
(43) 공개일자 2014년09월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073543
(87) 국제공개번호 WO 2013/076290
국제공개일자 2013년05월30일
(30) 우선권주장
11190567.5 2011년11월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR100373955 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
셀라니즈 세일즈 저머니 게엠베하
독일 술츠바흐 (타우누스) 65843 암 유니시스-파르크 1
(72) 발명자
하웁스 미카엘
독일 55545 바드 크로이츠나흐 아우프 템 바이어 18
페오르드 다미안
프랑스 에프-67000 스트라스부르 뤼 데 마레쉴레 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 19 항

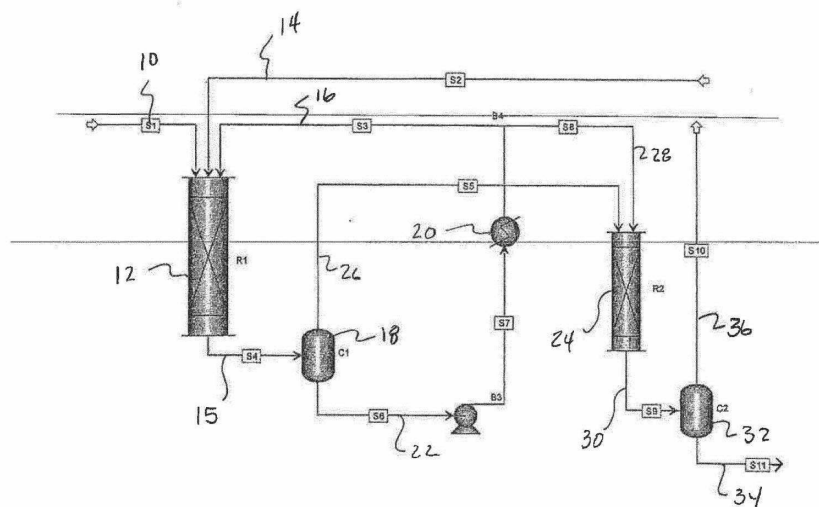
심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 이중 반응 시스템에서 환상 아세탈의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 환상 아세탈의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법에 따라, 폼알데하이드 공급원을 비양성자성 화합물과 배합하고 이중 촉매와 접촉시키며, 이는 상기 폼알데하이드 공급원을 트라이옥산과 같은 환상 아세탈로 전환되게 한다. 상기 촉매는 예를 들어 고체 촉매, 예를 들어 이온 교환 수지를 포함할 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 방법을 무수 폼알데하이드 기체의 트라이옥산으로의 전환에 사용한다. 상기 무수 폼알데하이드 기체는 추출 증류에 의해 수성 폼알데하이드 용액으로부터 생성될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조니

독일 65843 술쯔바흐 비젠스트라쎄 3아

쿠르츠 클라우스

독일 65451 켈스테르바흐 루돌프-브라이트샤이드-
스트라쎄 2아

링나우 위르겐

독일 55130 마인츠-라우벤하임 카를린거스트라쎄
10

(30) 우선권주장

11190574.1 2011년11월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

11190586.5 2011년11월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

명세서

청구범위

청구항 1

폼알데하이드 공급원을, 고체 촉매를 포함하는 이중 촉매의 존재 하에서 액체 비양성자성 화합물을 포함하는 액체 매질과 접촉시키는 단계; 및

상기 폼알데하이드 공급원을 환상 아세탈로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계를 포함하되,

상기 액체 비양성자성 화합물이 황 함유 유기 화합물을 포함하는, 환상 아세탈의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

이중 촉매가 산 이온-교환 물질을 포함하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

이중 촉매가 고체 지지체 상에 고정된 루이스산 또는 브론스테드산을 포함하는 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

고체 지지체가 무기 물질인 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

고체 지지체가, 중합체를 포함하는 유기 물질인 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이 기상 폼알데하이드를 포함하는 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이 파라폼알데하이드, 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체, 수성 폼알데하이드 용액 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이 폼알데하이드와 트라이옥산의 혼합물을 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

이중 촉매가, 고체 지지체 상에 고정화된 용융된 유기염 중에 용해된 루이스산 또는 브론스테드산을 포함하는 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이 30 °C 내지 200 °C, 또는 80 °C 내지 120 °C의 온도 및 0.15 바 내지 5 바, 또는 1 바 내지 2 바의 압력에서 환상 아세탈로 전환되는 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

이중 촉매가 고정층 중에 함유되고, 폼알데하이드 공급원 및 액체 매질이 상기 고정층을 통해 5 m/시간 내지 200 m/시간, 또는 15 m/시간 내지 100 m/시간의 표면 액체 속도로 유동하는 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이, 상기 폼알데하이드 공급원 및 액체 매질이 공급되는 유입구를 갖는 반응기에서 환상 아세탈로 전환되고, 상기 반응기가 상기 반응기 유입구에서 2 kg/kg 내지 30 kg/kg, 또는 5 kg/kg 내지 10 kg/kg 의 액체-기체 질량비를 갖는 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원이 교반식 탱크 반응기에서 환상 아세탈로 전환되고, 이중 촉매가 상기 탱크 반응기 내에 현탁되는 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 1 바에서 측정된, 140 °C 이상, 160 °C 이상, 또는 180 °C 이상의 비등점을 갖고, 비양성자성 화합물이 25 °C에서 측정된, 15 초과, 20 초과, 25 초과, 또는 30 초과인 비 정적 유전율(relative static permittivity)을 갖는 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

폼알데하이드 공급원의 30% 초과, 50% 초과, 또는 80% 초과가 반응 동안 하나 이상의 환상 아세탈로 전환되는 제조 방법.

청구항 16

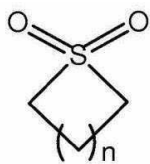
삭제

청구항 17

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

비양성자성 화합물이 하기 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV로 표시되는 제조 방법:

화학식 I

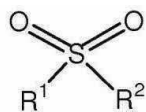


[상기 식에서,

n 은 1 내지 6의 정수이거나, 2 또는 3이고;

상기 고리 탄소 원자는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1 - C_8 -알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다]

화학식 II

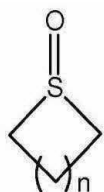


[상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1 - C_8 -알킬로부터 독립적으로 선택되거나, R^1 및 R^2 는 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나,

화학식 II의 비양성자성 화합물은 다이메틸설폰이다]

화학식 III

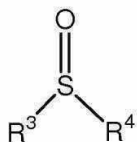


[상기 식에서,

n 은 1 내지 6의 정수이거나, 2 또는 3이고;

상기 고리 탄소 원자는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1 - C_8 -알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다]

화학식 IV



[상기 식에서,

R^3 및 R^4 는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1 - C_8 -알킬로부터 독립적으로 선택되거나, R^3 및 R^4 는 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나,

화학식 IV의 비양성자성 화합물은 다이메틸 설폭사이드이다].

청구항 18

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
비양성자성 화합물이 설폴란인 제조 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
환상 아세탈을 액체 매질로부터 증류에 의해 분리시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
폴리옥시메틸렌을 환상 아세탈로부터 제조하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환상 아세탈의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1,3,5-트라이옥산(본 발명에서 이후부터 "트라이옥산")은 폼알데하이드의 환상 삼량체이다. 트라이옥산은 주로, 기계적, 화학적 및 온도 안정성에 관하여 바람직하고 특별한 성질을 갖는 고성능 중합체인 폴리옥시메틸렌(POM)의 제조에 출발 물질로서 사용된다. 폴리옥시메틸렌 중합체를 단독- 및 공중합체로서 입수할 수 있다.

[0003] 상기 폴리옥시메틸렌 시장이 성장함에 따라, 상기 트라이옥산 생산자의 편에서 상기 트라이옥산 수요를 경쟁에 근거하여 만족시키기 위해서 상기 트라이옥산의 생산 능력을 확대시키길 원한다. 상기 트라이옥산에 대한 주요한 기술적 생산 공정은 촉매로서 농축된 황산의 존재 하에서의 수성 폼알데하이드 용액의 전환이다. 종래 기술 분야에 공지된 트라이옥산의 생산 공정은 복잡하며 장황한 용매 회수 단계들을 필요로 하는 추출 단계를 포함한다. 더욱 또한, 종래 기술 분야에 공지된 공정은 시간 및 에너지 소모적이며 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 전환을 낮은 정도로 이끈다. 더욱 또한, 상기 공정에 의해 형성된 부 생성물의 양이 많다.

[0004] 상기에 비추어, 현재 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산의 효율적인 제조 방법이 필요하다. 또한 비교적 높은 전환율을 갖는 환상 아세탈의 제조 방법이 필요하다. 또한 상이한 폼알데하이드 공급원으로부터 환상 아세탈의 제조 방법이 필요하다.

발명의 내용

- [0005] 일반적으로, 본 명세는 폼알데하이드 공급원으로부터 하나 이상의 환상 아세탈의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 폼알데하이드 공급원은 기상 폼알데하이드, 파라폼알데하이드, 폴리옥시메틸렌 단독- 및 공중합체, 폼알데하이드 및 트라이옥산 혼합물과 같은 폼알데하이드 함유 혼합물, 및 이들의 블렌드를 포함할 수 있다. 상기 폼알데하이드 공급원을 비양성자성 화합물과 배합하고 촉매와 접촉시킨다. 본 명세에 따라, 상기 촉매는 이중 촉매이다. 예를 들어, 상기 촉매는 고체 촉매, 예를 들어 이온 교환 물질을 포함할 수 있다.
- [0006] 상기 비양성자성 화합물은 극성일 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 이극성일 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 설폭사이드, 설펜, 설포네이트 에스터 또는 이들의 혼합물과 같은 황 함유 유기 화합물을 포함한다. 하나의 실시태양에서, 상기 비양성자성 화합물은 설포란을 포함한다.
- [0007] 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 부산물들을 형성할 수도 있다.
- [0008] 일단 상기 환상 아세탈이 상기 폼알데하이드 공급원으로부터 형성되면, 상기 환상 아세탈을 상기 비양성자성 화합물 및 상기 촉매로부터 쉽게 분리시킬 수 있다. 하나의 실시태양에서, 예를 들어 상기 환상 아세탈을, 상기 환상 아세탈보다 훨씬 더 높은 비등점을 가질 수 있는 비양성자성 화합물로부터 증류에 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 초과와 비등점을 가질 수 있다. 바람직하게, 상기 비양성자성 화합물은 상기 환상 아세탈과 공비혼합물을 형성하지 않는다.
- [0009] 본 명세의 다른 특징들 및 태양들을 하기에 보다 상세히 논의한다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 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.
- 도 2는 본 명세에 따른 공정의 또 다른 실시태양의 구성도이다.
- 본 명세서 및 도면의 지시 문자의 반복 사용은 본 명세의 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내고자 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 명세는 일반적으로 환상 아세탈의 제조 방법에 관한 것이다. 특히 유리하게, 환상 아세탈을 모든 상이한 유형의 폼알데하이드 공급원으로부터 제조할 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.
- [0012] 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 화합물로부터 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 비등점을 가질 수 있기 때문이다.
- [0013] 본 명세에 따라, 상기 폼알데하이드의 상기 환상 아세탈로의 전환 동안 사용되는 촉매는 이중 촉매를 포함한다. 상기 촉매는 예를 들어 상기 비양성자성 화합물 및 상기 폼알데하이드 공급원과 비혼화될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 촉매는 고체 촉매를 포함한다. 본 발명에 사용된 바와 같이, 고체 촉매는 하나 이상의 고

체 성분을 포함하는 촉매이다. 예를 들어, 촉매는 고체 촉매에 흡착되거나 달리 고정된 산을 포함할 수도 있다. 상기 촉매는 또한 상기 비양성자성 화합물과 혼화성이 아니거나 적어도 부분적으로 비혼화성인 액체 상 중에 존재할 수 있다.

[0014] 이중 촉매를 사용하는 경우 다양한 이점 및 이익이 획득된다. 예를 들어, 이중 촉매를 사용하는 경우, 상기 촉매를 상기 비양성자성 화합물, 상기 폼알데하이드 공급원, 및/또는 상기 생성되는 환상 아세탈로부터 쉽게 분리시킬 수 있다. 또한, 하나의 실시태양에서 상기 환상 아세탈의 제조에 사용되는 반응기 중에 남아있는 고체 촉매를 사용한다. 이와 같은 방식으로, 상기 촉매를 상기 공정 동안 반복해서 사용할 수 있다.

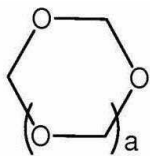
[0015] 더욱 또한, 고체 촉매는 그의 환경, 예를 들어 용기벽에 덜 부식적인 경향이 있다.

[0016] 본 명세의 방법을 통해, 폼알데하이드 공급원을 대단히 빠른 반응 시간으로, 예를 들어 수분 이내로 하나 이상의 환상 아세탈로 전환시킬 수 있다. 또한, 매우 높은 전환율이 성취될 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 상기 폼알데하이드 공급원의 대부분을 하나 이상의 환상 아세탈로 전환시킬 수 있다.

[0017] 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.

[0018] 상기 폼알데하이드 공급원은 상기 촉매의 존재 하에서 반응한다(전환된다).

[0019] 본 명세의 의미 내에서 환상 아세탈은 폼알데하이드로부터 유도되는 환상 아세탈에 관한 것이다. 전형적인 것들을 하기의 식으로 나타낸다:



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022] a 는 1 내지 3의 정수이다.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 본 발명의 방법을 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 전환을 위해 이중 촉매의 존재 하에서 수행한다. 적합한 촉매는 상기 폼알데하이드 공급원의 상기 환상 아세탈로의 전환을 촉진하는 임의의 성분이다. 상기 촉매는 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의, 바람직하게는 트라이옥산 및/또는 테트록산으로의 전환(반응)을 위한 촉매이다.

[0026] 대개, 본 발명의 방법에 양이온성 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매는 고체 촉매 또는 비혼화성 액체 촉매일 수 있다. 전형적인 액체 비혼화성 촉매는 액체 산성 이온 교환 수지이다. 고체 촉매는 상기 촉매가 반응 조건 하에서 적어도 부분적으로, 바람직하게는 전적으로 고체 형태로 존재함을 의미한다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 전형적인 고체 촉매는 고체 지지체 상에 고정된 산 이온-교환 물질, 강산성 이온-교환 물질, 루이스산 및/또는 브론스테드산이며, 여기에서 상기 지지체는 무기 물질, 예를 들어 SiO_2 또는 유기 물질, 예를 들어 유기 중합체일 수 있다.

[0027] 고체 지지체에 고정시킬 수 있는 바람직한 촉매는 브론스테드산 및 루이스산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 촉매는 트라이플루오로알칸설포산, 예를 들어 트라이플루오로메탄설포산, 과염소산, 메탄설포산, 톨루엔설포산 및 황산, 및 이들의 유도체, 예를 들어 무수물 또는 에스터 또는 상기 반응 조건 하에서 상용하는 산을 생성시키는 임의의 다른 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 붕소 트라이플루오라이드,

아르세닉 펜타플루오라이드와 같은 루이스산을 또한 사용할 수 있다. 헤테로다중산, 예를 들어 텅스텐 헤테로다중산(예를 들어 텅스토포스페이트)을 또한 사용할 수 있다. 또한 상기 언급한 개별적인 촉매들 모두의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0028] 하나의 실시태양에서, 상기 이중 촉매는 용융된 무기염 중에 용해된 루이스 또는 브론스테드산 중을 포함할 수 있다. 상기 용융된 염은 200 °C 이하, 예를 들어 약 100 °C 미만, 예를 들어 약 30 °C 미만의 용점을 가질 수 있다. 이어서 상기 용융된 염을 상술한 바와 같은 고체 지지체 상에 고정화시키거나 고정시킬 수 있다. 예를 들어 상기 고체 지지체는 중합체 또는 고체 산화물일 수 있다. 용융된 유기염의 예로는 이온성 액체가 있다. 예를 들어, 상기 이온성 액체는 1-n-알킬-3-메틸이미다졸륨 트라이플레이트를 포함할 수 있다. 또 다른 예는 1-n-알킬-3-메틸이미다졸륨 클로라이드이다.

[0029] 하나의 실시태양에서, 상기 촉매 중에 존재하는 산성 화합물은 18 °C의 온도에서 수중에서 측정 시 0 이하, 예를 들어 약 -1 이하, 예를 들어 약 -2 이하의 pKa를 가질 수 있다. 상기 pKa 수는 산의 강도를 나타내며 수용액 중의 산의 해리 상수와 관련된다.

[0030] 본 명세에 따라 사용될 수 있는 이중 촉매의 예는 하기를 포함한다:

[0031] (1) 통상적인 담체 물질, 예를 들어 실리카, 탄소, 실리카-알루미나 조합 또는 알루미나 상에 지지될 수 있는 산성 산화 금속 조합에 의해 대표되는 고체 촉매. 상기 산화 금속 조합을 그 자체로서 또는 무기 또는 유기산 도핑과 함께 사용할 수 있다. 상기 부류의 촉매의 적합한 예는 비결정성 실리카-알루미나, 산 점토, 예를 들어 스멕타이트, 무기 또는 유기산 처리된 점토, 필라드 점토, 제올라이트, 대개 그들의 양자 형태, 및 금속 산화물, 예를 들어 약 1:1 몰 조합의 ZrO_2 - TiO_2 및 황산화된 금속 산화물, 예를 들어 황산화된 ZrO_2 이다. 몰비로 나타내는, 산화 금속 조합의 다른 적합한 예는 TiO_2 - SiO_2 1:1 비; 및 ZrO_2 - SiO_2 1:1 비이다.

[0032] (2) 다수 유형의 양이온 교환 수지를 산 촉매로서 사용하여 상기 반응을 수행할 수 있다. 가장 통상적으로, 상기기와 같은 수지는 SO_3H 기를 방향족 기 상에 그래프트화하기 위해서 작용화된 스타이렌, 에틸비닐 벤젠 및 다이비닐 벤젠의 공중합체를 포함한다. 상기 산성 수지를 상이한 물리적 형태로, 예를 들어 젤 형태로, 거대 망상 형태로 사용하거나 실리카 또는 탄소 또는 탄소 나노튜브와 같은 담체 물질 상에 지지시킬 수 있다. 다른 유형의 수지는 카복실산 또는 설폰산 기 또는 카복실산과 설폰산 기를 모두 갖는 퍼플루오르화된 수지를 포함한다. 상기기와 같은 수지의 공지된 예는 나피온(NAFION)(상표), 및 앰버리스트(AMBERLYST) 수지이다. 상기 플루오르화된 수지를 그 자체로서 사용하거나 금속 산화물 및/또는 실리카의 고도로 분산된 네트워크 중에 포집된 실리카 또는 탄소 또는 탄소 나노튜브와 같은 불활성 물질 상에 지지시킬 수 있다.

[0033] (3) 실리카, 실리카-알루미나 조합, 알루미나, 제올라이트, 실리카, 활성탄, 모래 및/또는 실리카겔과 같은, 대개는 고립 전자쌍을 갖는 이중 고체를 메탄 설폰산 또는 파라-톨루엔 설폰산과 같은 브론스테드 산 촉매, 또는 루이스산 부위를 갖는 화합물, 예를 들어 SbF_5 에 대한 지지체로서 사용하여 상호작용하면서 강한 브론스테드 산도를 생성시킬 수 있다. 제올라이트, 실리카 또는 중간다공성 실리카와 같은 이중 고체 또는 예를 들어 폴리실록산과 같은 중합체를 브론스테드산 기 또는 그의 전구체와의 화학적 그래프트화에 의해 작용화시켜 설폰산 및/또는 카복실산 또는 그의 전구체와 같은 산성 기를 제공할 수 있다. 상기 작용화를 당해 분야에 공지된 다양한 방식, 예를 들어 실리카의 $SiOH$ 기와 클로로설폰산과의 반응에 의한 상기 고체 상에의 직접적인 그래프트화에 의해 도입시키거나; 예를 들어 퍼플루오로 알킬 실란 유도체일 수 있는 유기 이격자에 의해 상기 고체에 부착시킬 수 있다. 브론스테드산 작용화된 실리카를 또한 졸 겔 공정을 통해, 예를 들어 중성 또는 이온성 템플레이팅 방법을 사용하여 $Si(OR)_4$ 와 예를 들어 3-머캅토프로필-트라이-메톡시 실란의 공-축합에 의해 티올 작용화된 실리카를 도출하고 후속으로 상기 티올을 예를 들어 H_2O_2 에 의해 상응하는 설폰산으로 산화시켜 제조할 수 있다. 상기 작용화된 고체를 그대로, 즉 분말 형태로, 제올라이트 멤브레인의 형태로, 또는 다수의 다른 방식들로, 예를 들어 멤브레인 중의 다른 중합체와의 혼합물로 또는 고체 압출물의 형태로 또는 예를 들어 구조 무기 지지체, 예를 들어 코디아라이트의 모노리스의 코팅제로 사용할 수 있다.

[0034] (4) 가장 통상적으로 화학식 $H_xPM_yO_z$ 를 갖는 이중 헤테로다중산. 상기 식에서, P는 중심 원자, 전형적으로 규소 또는 인을 나타낸다. 주변 원자들이 상기 중심 원자를 일반적으로 대칭적인 방식으로 둘러싼다. 가장 통상적인 주변 원소, M은 대개 Mo 또는 W이지만, V, Nb 및 Ta가 또한 상기 목적에 적합하다. 지수 xyz는 공지된 방식으로 상기 분자 중의 원자 비율을 정량화하며 통상적으로 결정될 수 있다. 상기 다중산은 널리 공지된 바와 같이, 다수의 결정 형태로 발견되지만, 상기 이중 중에 대해 가장 통상적인 결정 형태는 케긴(Keggin) 구조라 지

침된다. 상기와 같은 헤테로다중산은 높은 열 안정성을 나타내며 비-부식성이다. 상기 이중 헤테로다중산은 바람직하게는 실리카젤, 구조토, 탄소, 탄소 나노튜브 및 이온-교환 수지로부터 선택된 지지체 상에서 사용된다. 본 발명에서 바람직한 이중 헤테로다중산을 화학식 $H_3PM_{12}O_{40}$ 으로 나타낼 수 있으며, 여기에서 M은 W 및/또는 Mo를 나타낸다. 바람직한 PM 부분의 예는 PW_{12} , PMo_{12} , PW_{12}/SiO_2 , PW_{12} /탄소 및 SiW_{12} 로 나타낼 수 있다.

[0035] 상술한 바와 같이, 폼알데하이드 또는 폼알데하이드 공급원을 비양성자성 화합물 및 촉매와 접촉시킴으로써 환상 아세탈로 전환시킨다. 상기 폼알데하이드 공급원은 예를 들어 기상 폼알데하이드를 포함할 수 있다. 기상 폼알데하이드는 약 5 중량% 미만, 예를 들어 약 2 중량% 미만, 예를 들어 약 1 중량% 미만, 예를 들어 약 0.5 중량% 미만의 수 함량을 가질 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 상기 폼알데하이드 공급원은 파라폼알데하이드를 포함할 수 있으며, 5 중량% 미만, 예를 들어 2 중량% 미만, 예를 들어 약 1 중량% 미만의 수 함량을 가질 수 있다.

[0036] 더욱 또 다른 실시태양에서, 상기 폼알데하이드 공급원은 폴리옥시메틸렌 단독- 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 폴리옥시메틸렌 중합체는 일반적으로 약 2000 달톤 초과 분자량을 가질 수 있다. 기체 또는 액체 스트림을, 폼알데하이드를 다른 성분들과 함께 함유하는 반응기에 공급할 수 있다. 예를 들어, 상기 폼알데하이드는 폴리옥시메틸렌 중합체의 제조에 사용되는 트라이옥산 또는 다른 단량체들과 함께 존재할 수 있다. 더욱 또 다른 실시태양에서, 상기 폼알데하이드 공급원은 수성 폼알데하이드 용액을 포함할 수 있다. 상기 수성 폼알데하이드 용액은 예를 들어 물을 약 30% 초과량으로, 예를 들어 약 50% 초과량으로, 예를 들어 약 40% 내지 약 70%의 양으로 함유할 수 있다.

[0037] 본 발명에 사용된 바와 같이, 비양성자성 화합물은 해리될 수 있는 임의의 상당량의 수소 원자를 함유하지 않는 화합물이다. 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 융점을 가질 수 있다.

[0038] 실용적인 이유 때문에, 바람직한 순서로(융점이 낮을수록 더 바람직하다) 약 50 °C 이하, 약 40 °C 이하 및 약 30 °C 이하 및 약 20 °C 이하의 융점을 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.

[0039] 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 증류에 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.

[0040] 추가로, 상기 환상 아세탈과 공비화합물을 형성하지 않는, 특히 트라이옥산과 공비화합물을 형성하지 않는 비양성자성 화합물이 바람직하다.

[0041] 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.

[0042] 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.

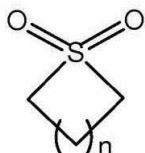
- [0043] 상기 폼알데하이드 공급원을 적어도 부분적으로 용해시키거나 흡수하는 액체 비양성자성 화합물은 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 전환에 관하여 탁월한 결과를 도출하는 것으로 밝혀졌다.
- [0044] 따라서, 상기 반응 조건 하에서 상기 폼알데하이드 공급원을 적어도 부분적으로 용해시키거나 흡수하는 비양성자성 화합물이 바람직하다. 반응 온도에서 과과폼알데하이드를 약 0.1 중량% 이상의 양으로 용해시키는(98 중량% 폼알데하이드, 2 중량% 물)[또한 $P_n = \text{폼알데하이드의 물/물의 물} = (98/30)/(2/18) = \text{약 } 29$ 로서 나타낼 수 있다] 비양성자성 화합물이 바람직하며, 여기에서 상기 중량은 상기 용액의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0045] 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.
- [0046] 할로겐 함유 화합물은 환경적인 태양 및 상기 폼알데하이드 공급원을 용해시키는 그의 제한된 능력으로 인해 덜 바람직하다. 더욱이, 상기 할로겐화된 지방족 화합물은 상기 플랜트의 용기 또는 파이프에 부식을 유발시킬 수도 있으며 상기 할로겐화된 화합물로부터 형성된 환상 아세탈을 분리시키기가 어렵다.
- [0047] 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 50 ppm 미만의 할로겐화된 화합물을 포함한다.
- [0048] 마찬가지로, (액체) 이산화 황의 사용은 상기 환상 아세탈의 단리를 어렵게 한다. 따라서, 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 이산화 황이 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 이산화 황을 포함한다.
- [0049] 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 초과, 비 정적 유전율(relative static permittivity)을 갖거나, 상기 비양성자성 화합물이 25 °C 초과의 융점을 갖는 경우 상기 비 유전율을 상기 비양성자성 화합물의 융점에서 측정한다.
- [0050] 상기 비 정적 유전율, ϵ_r 은 하기와 같이 정전기장에 대해 측정될 수 있다: 먼저 시험 축전기의 정전용량 C_0 을 플레이트 사이를 진공으로 하여 측정한다. 이어서, 동일한 축전기 및 플레이트 간의 거리를 사용하여, 상기 플레이트 간의 비양성자성 화합물의 정전용량 C_x 를 측정한다. 이어서 비 유전상수를 하기와 같이 계산할 수 있다:
- [0051]
$$\epsilon_r = C_x/C_0.$$
- [0052] 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.
- [0053] 본 발명의 추가의 태양에 따라 상기 비양성자성 화합물은 이극성 비양성자성 화합물이다.
- [0054] 본 발명의 의미 내에서 상기 비양성자성 화합물은 25 °C에서 측정된, 일반적으로 15 초과, 바람직하게는 25 초과 또는 30 초과, 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.
- [0055] 상기 방법을, 상기 폼알데하이드 공급원을 상기 액체 매질 또는 반응 혼합물 또는 액체 혼합물(A)에 완전히 용해시키거나 흡수시키는 방식으로 수행한다.
- [0056] 따라서, 하나의 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원 및 비양성자성 화합물은 반응 조건 하에서 동종 상

을 형성한다. 적합한 비양성자성 화합물은 유기 설폭사이드, 유기 설펜, 유기 설포네이트 에스터, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 바람직한 실시태양에 따라 상기 비양성자성 화합물은 황 함유 유기 화합물로부터 선택된다.

[0058] 더욱이, 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 환상 또는 지환상 유기 설폭사이드, 지환상 또는 환상 설펜, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 하기 화학식 I에 의해 나타낸 바와 같은 비양성자성 화합물에 의해 탁월한 결과를 성취할 수 있다:

[0059] [화학식 I]



[0060]

상기 식에서,

[0061]

n은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;

[0062]

상기 고리 탄소 원자들은 바람직하게는 분지되거나 비분지될 수 있는 C₁-C₈-알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다. 화학식 I의 바람직한 화합물은 설폴란, 메틸설폴란, 다이메틸설폴란, 에틸설폴란, 디에틸설폴란, 프로필설폴란, 디프로필설폴란, 부틸설폴란, 디부틸설폴란, 펜틸설폴란, 디펜틸설폴란, 및 헥실설폴란뿐만 아니라 옥틸설폴란이다.

[0063]

가장 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물은 설폴란(테트라하이드로티오펜-1,1-다이옥사이드)이다.

[0064]

설폴란은 상기 폼알데하이드 공급원에 탁월한 용매이며, 산성 조건 하에서 안정하고, 상기 촉매를 탈활성화하지 않으며, 트라이옥산과 공비혼합물을 형성하지 않는다. 더욱이, 상기 설폴란은 상기 반응 조건 하에서 불활성인 용매이다.

[0065]

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.

[0066]

마찬가지로, "액체 혼합물"에 대해 한정된 양은 반응 초기, 즉 반응 전의 성분들의 양을 지칭한다.

[0067]

상기 폼알데하이드 공급원은 환상 아세탈로 반응하며, 그 결과 상기 폼알데하이드 공급원의 농도가 감소하는 동시에 상기 환상 아세탈의 농도는 증가한다.

[0068]

상기 반응의 초기에서 본 발명의 전형적인 반응 혼합물은 설폴란에 적어도 부분적으로, 바람직하게는 완전히 용해되거나 흡수되는 폼알데하이드 공급원을 포함한다.

[0069]

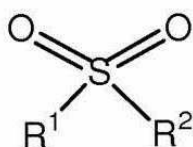
더욱이, 본 발명의 특히 바람직한 실시태양은 촉매의 존재 하에서 폼알데하이드 공급원을 반응시킴을 포함하는 환상 아세탈의 제조 방법(여기에서 상기 반응은 설폴란 중에서 수행된다), 또는 촉매 및 설폴란의 존재 하에서 폼알데하이드 공급원으로부터의 환상 아세탈의 제조 방법이다.

[0070]

추가로 바람직한 비양성자성 화합물을 하기 화학식 II에 의해 나타낸다:

[0071]

[화학식 II]



[0073]

상기 식에서,

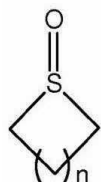
[0074]

[0075] R^1 및 R^2 는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1-C_8 -알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 독립적으로 메틸 또는 에틸을 나타낸다.

[0076] 다이메틸 설펜이 특히 바람직하다.

[0077] 추가의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 비양성자성 화합물을 하기 화학식 III에 의해 나타낸다:

[0078] [화학식 III]



[0079]

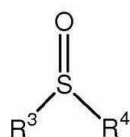
[0080] 상기 식에서,

[0081] n 은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고;

[0082] 상기 고리 탄소 원자들은 바람직하게는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1-C_8 -알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

[0083] 적합한 비양성자성 화합물을 또한 하기 화학식 IV에 의해 나타낸다:

[0084] [화학식 IV]



[0085]

[0086] 상기 식에서,

[0087] R^3 및 R^4 는 분지되거나 비분지될 수 있는 C_1-C_8 -알킬로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^3 및 R^4 는 독립적으로 메틸 또는 에틸을 나타낸다.

[0088] 다이메틸 설펜사이드가 특히 바람직하다.

[0089] 적합한 비양성자성 화합물을 지방족 다이나이트릴, 바람직하게는 아디포나이트릴로부터 선택할 수 있다.

[0090] 본 발명의 추가의 태양에서 2 개 이상의 비양성자성 화합물들의 혼합물을 사용한다. 비양성자성 화합물들의 혼합물을 사용하여 상기 비양성자성 매질의 융점을 감소시킬 수 있다. 바람직한 실시태양에서 상기 비양성자성 화합물은 설펜 및 다이메틸 설펜사이드의 혼합물을 포함하거나 상기 혼합물로 이루어진다.

[0091] 유리하게, 상기 비양성자성 화합물은 촉매를 필수적으로 탈활성화시키지는 않는다. 바람직하게, 상기 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물은 본 발명의 방법에 사용되는 촉매를 필수적으로 탈활성화시키지는 않는다. 비양성자성 용매, 예를 들어 다이메틸포아미드(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 없다"는 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.

[0092] 나이트로기 함유 화합물은 바람직하지 못한 부산물을 도출하거나 심지어 상기 폼알데하이드 공급원에 대해 불충분한 용해도를 나타낼 수 있다.

[0093] 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.

[0094] 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.

[0095] 상기 양자화 및 착체 형성의 정도를 NMR 분광학, 예를 들어 ^1H 또는 ^{13}C -NMR에 의해 측정할 수 있다. 상기 양자화 및 착체 형성의 정도를 250 °C에서, 바람직하게는 d_6 -DMSO 중에서 측정한다.

[0096] 상기 촉매의 탈활성화를 또한 하기의 방식으로 측정할 수 있다:

[0097] 10 g의 상업적으로 입수할 수 있는 파라포말데하이드(95 중량%)를, 기상 포말데하이드가 달아날 수 없도록 하는 방식으로 상기 파라포말데하이드를 용해시키기에 충분한 온도에서 100 g의 설펴란에 용해시킨다. 등명한 용액이 90 °C에서 유지되며 0.1 중량%의 트라이플산을 가한다. 트라이옥산의 형성 속도를 측정한다(시간의 함수로서 트라이옥산의 농도를 측정함으로써).

[0098] 동일한 실험을, 10 g의 설펴란 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.

[0099] 상기 비양성자성 화합물은 상기 촉매의 탈활성화를 피하기 위해서 너무 염기성이어서는 안 된다. 다른 한편으로 상기 비양성자성 화합물은 바람직하게는 반응 조건 하에서 상기 포말데하이드 공급원과 화학적으로 반응하지 않는다, 즉 상기 화합물은 불활성 비양성자성 화합물이다.

[0100] 바람직하게, 상기 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물은 상기 포말데하이드 공급원 또는 본 발명의 방법에 의해 수득된 환상 아세탈과 화학적으로 반응해서는 안 된다. 물 및 알콜과 같은 화합물은 포말데하이드와 반응하기 때문에 적합하지 않다. 본 발명의 의미 내에서 비양성자성 화합물은 하기의 시험 기준을 충족시킬 때 상기 포말데하이드 공급원과 화학적으로 반응하지 않는다.

[0101] 5 g의 상업적으로 입수할 수 있는 파라포말데하이드(95 중량%)를 0.1 중량%의 트라이플루오로메탄설포산을 함유하는 100 g의 비양성자성 화합물에 가하고 기상 포말데하이드가 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 포말데하이드 공급원과 반응하지 않은 것으로 간주된다. 상기 비양성자성 화합물이 상기 기준을 충족시키는 경우, 상기 화합물은 불활성인 것으로 간주된다.

[0102] 더욱이, 상기 산성 반응 조건 하에서 상기 비양성자성 화합물은 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.

[0103] 0.5 중량%의 트라이플루오로메탄설포산을 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.

[0104] 본 발명의 방법을 또한 포말데하이드로부터 유도되는 환상 아세탈의 비를 변화시키기 위해 사용할 수 있다. 따라서, 상기 포말데하이드 공급원은 포말데하이드로부터 유도되는 트라이옥산, 테트록산 및 환상 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되는 환상 아세탈을 추가로 포함할 수 있다.

[0105] 바람직하게, 상기 반응 혼합물은 상기 포말데하이드 공급원을 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 60 중량% 또는 약 1 내지 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 15 중량%, 더욱 바람직하게는 약 7 내지 약 13 중량% 범위, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 12 중량% 범위, 특히 30 내지 60 중량% 범

위의 양으로 포함한다.

- [0106] 상기 폼알데하이드 공급원의 폼알데하이드/수의 중량비가 4 초과, 바람직하게는 10 초과, 가장 바람직하게는 20 초과일 때 전환에 관하여 특히 양호한 결과가 성취될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0107] 전형적으로, 상기 반응을 약 0 °C 초과, 바람직하게는 약 30 °C 내지 약 170 °C의 범위, 보다 바람직하게는 약 40 °C 내지 약 140 °C, 더욱 바람직하게는 약 40 °C 내지 약 120 °C, 가장 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 110 °C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0108] 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.
- [0109] 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 설펜)이 사용되는 경우에 상기 형성된 환상 아세탈을 간단히 증류시킬 수 있다. 설펜이 비양성자성 화합물로서 사용되는 경우에, 형성된 트라이옥산을, 설펜과 트라이옥산과의 공비혼합물의 형성 없이 증류시킬 수 있다. 본 발명의 방법을 회분식 또는 연속식 공정으로 수행할 수 있다.
- [0110] 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.
- [0111] 본 발명의 방법은 상기 폼알데하이드 공급원의 목적하는 환상 아세탈로의 대단히 높은 전환을 도출한다.
- [0112] 바람직한 실시태양에 따라 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 최종 전환은 초기 폼알데하이드 공급원을 기준으로 10%를 초과한다.
- [0113] 상기 최종 전환은 액체 시스템에서 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 전환을 지칭한다. 최종 전환은 상기 액체 시스템에서 성취된 최대 전환에 상응한다.
- [0114] 상기 폼알데하이드 공급원의 환상 아세탈로의 최종 전환을, 상기 반응의 끝에서 상기 반응 혼합물 중의 환상 아세탈의 양(상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타냄)을 t=0에서 상기 반응의 초기에서의 폼알데하이드 공급원의 양(상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 중량%로 나타냄)으로 나눔으로써 계산할 수 있다.
- [0115] 예를 들어 상기 폼알데하이드 공급원의 트라이옥산으로의 최종 전환을 하기와 같이 계산할 수 있다:
- [0116] 최종 전환 = (반응의 끝에서 중량%로 나타낸 반응 혼합물 중의 트라이옥산의 양)/(t=0에서 중량%로 나타낸 반응 혼합물 중의 폼알데하이드 공급원의 양[반응 혼합물 중의 폼알데하이드 공급원의 초기량])
- [0117] 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.
- [0118] 본 명세에 따른 환상 아세탈의 제조 방법을 연속적으로 수행하거나 회분 방식(불연속식)으로 수행할 수 있다. 도 1에 관하여, 본 명세에 따른 환상 아세탈의 연속적인 제조 공정의 하나의 실시태양을 도시한다. 도 1에 예시된 공정은 무수 폼알데하이드 기체를 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산으로 전환시키기에 특히 매우 적합하다. 그러나, 도 1의 공정을 또한 상술한 폼알데하이드 공급원들 중 임의의 것의 가공에 사용할 수도 있음은 물론이다.
- [0119] 도 1에 관하여, 상기 공정은 폼알데하이드 공급원을 제 1 고정층 반응기(12)에 공급하기 위한 유입 스트림(10)을 포함한다. 하나의 실시태양에서, 상기 유입구(10)는 기상 폼알데하이드, 또는 기상/파라폼알데하이드 유체 스트림을 상기 반응기(12)에 공급하기 위한 것이다. 상기 유입 스트림(10) 외에, 상기 공정은 또한 비양성자성 화합물을 상기 폼알데하이드 공급원과 함께 상기 반응기(12)에 공급하기 위한 비양성자성 화합물 스트림(14)을 포함한다. 예를 들어 상기 반응기에 공급된 비양성자성 화합물은 액체 설펜을 포함할 수 있다. 예를 들어 하나의 실시태양에서, 액체 비양성자성 화합물을, 가열되지 않고 약 50 °C 미만, 예를 들어 약 40 °C 미만, 예를 들어 약 15 °C 내지 약 25 °C의 온도로 존재하는 상기 반응기에 공급한다.
- [0120] 상기 고정층 반응기(12)는 하나의 실시태양에서 고체 촉매를 함유할 수 있다. 상기 촉매층을 불활성 물질, 예

를 들어 고체 산화물, 또는 고체 산화물들의 혼합물 위에, 아래에, 또는 사이에 놓을 수 있다. 상기 불활성 물질은 상기 기체/액체 스트림의 방사상 분배를 개선시키고 촉매의 손실을 피할 수 있다. 그러나, 상기 불활성 물질의 사용은 선택적이다.

- [0121] 하나의 실시태양에서, 상기 고정층 반응기(12)는 연속적인-액체 세류 층 반응기로서 작동한다. 예를 들어, 상기 기체 및 액체 속도를 세류 체제 또는 맥동 체제가 성취되도록 선택할 수 있다. 표면 액체 속도는 약 5 m/시간 내지 약 20 m/시간, 예를 들어 약 15 m/시간 내지 약 10 m/시간일 수 있다. 상기 반응기 유입구에서 액체-기체 질량비는 약 2 kg/kg 내지 약 30 kg/kg, 예를 들어 약 5 kg/kg 내지 약 10 kg/kg일 수 있다.
- [0122] 상기 반응기(12) 내의 온도는 약 30 °C 내지 약 200 °C, 예를 들어 약 80 °C 내지 약 120 °C일 수 있다.
- [0123] 상기 반응기(12) 내의 압력은 일반적으로 약 0.15 바 내지 약 5 바(절대), 예를 들어 약 1 바 내지 약 2 바일 수 있다.
- [0124] 상기 고정층 반응기(12) 내에서, 상기 폼알데하이드 공급원이 환상 아세탈로 전환된다. 기체/액체 스트림(15)이 생성되고 이어서 기체/액체 플래시 드럼(18)으로 공급된다. 상기 플래시 드럼(18) 내에서, 기체-액체 분리가 일어난다. 플래시 드럼 외에, 상기 공정은 또한 상기 반응기 내에 통합된 기체-액체 정적(calming) 대역을 포함할 수 있다.
- [0125] 상기 플래시 드럼(18)으로부터, 고온 액체 유출 스트림(22)이 생성되며 이어서 열 교환기(20)로 공급된다. 상기 열 교환기(20)는 용해열 및 반응열을 제거할 수 있다. 증기/전환되지 않은 폼알데하이드 스트림(26)이 또한 상기 플래시 드럼(18)에 의해 생성된다.
- [0126] 도 1에 도시된 바와 같이, 하나의 실시태양에서, 상기 환상 아세탈을 함유하는 고온 액체 유출 스트림(22)이 제 1 액체 스트림(28)과 제 2 액체 스트림(16)으로 분할될 수 있다. 상기 제 2 액체 스트림(16)은 재순환된 액체 생성물 스트림을 포함하며 이는 다시 상기 제 1 고정층 반응기(12)로 공급된다. 다른 한편으로, 상기 액체 스트림(28)은 제 2 고정층 반응기(24)로 공급된다. 또한, 증기 스트림(26)이 또한 상기 제 2 고정층 반응기(24)로 공급된다. 상기 제 2 고정층 반응기(24)는 상기 제 1 고정층 반응기(12)와 유사하게 작동될 수 있다. 상기 제 2 고정층 반응기는 상기 폼알데하이드 공급원의 상기 환상 아세탈로의 전환을 더욱 증가시키도록 설계된 "연마(polishing)" 반응기이다. 도 1에 도시된 공정을 통해, 예를 들어 환상 아세탈로의 폼알데하이드 전환은 약 50% 초과, 예를 들어 약 70% 초과, 예를 들어 약 90% 초과일 수 있다. 하나의 실시태양에서, 예를 들어 상기 폼알데하이드 공급원의 95% 초과, 예를 들어 98% 초과, 예를 들어 심지어 99% 초과가 환상 아세탈로 전환될 수 있다.
- [0127] 상기 제 2 고정층 반응기(24)는 기체/액체 유출 스트림(30)을 생성시키며 이어서 제 2 플래시 드럼(32)으로 공급된다. 상기 플래시 드럼(32)은 오프 가스 스트림(36) 및 생성물 스트림(34)을 생성시킨다. 상기 생성물 스트림(34)은 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산, 비양성자성 화합물, 물 및 폼알데하이드를 함유한다. 상기 생성물 스트림(34)을 상기 환상 아세탈의 분리 및 제거를 위해 증류 공정으로 공급할 수 있다. 상기 비양성자성 화합물을 또한 분리시켜 다시 상기 제 1 고정층 반응기(12)로 공급할 수 있다.
- [0128] 도 2에 관하여, 본 명세에 따른 공정의 또 다른 실시태양을 도시한다. 도 2에 예시된 실시태양에서, 상기 공정은 고정층 반응기 대신에 현탁식 반응 시스템을 포함한다. 특히, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 공정은 현탁된 고체 촉매 물질을 함유하는 교반식 탱크 반응기(50)를 포함한다. 상기 반응기 내의 촉매 농도는 약 75 중량% 미만, 예를 들어 약 50 중량% 미만, 예를 들어 약 50 중량% 미만, 예를 들어 약 3 중량% 미만일 수 있다. 상기 현탁된 촉매는 상기 반응기 내부의 여과에 의해 유지되거나 상기 반응기 외부의 직교류 여과에 의해 유지된다. 폼알데하이드 공급원이 투입구(52)를 통해 상기 반응기(50)에 공급된다. 상기 폼알데하이드 공급원(폼알데하이드 기체를 포함할 수도 있다)이 교반에 의해 상기 반응기 내에 분산된다. 상기 시스템에 투입되는 교반력은 약 0.01 kW/m³ 내지 약 20 kW/m³, 예를 들어 약 0.1 kW/m³ 내지 약 3 kW/m³일 수 있다.
- [0129] 폼알데하이드 공급원 외에, 비양성자성 화합물을 또한 비양성자성 화합물 공급 라인(54)을 통해 반응기(50)에 공급한다. 상기 반응기(50)는 액체 생성물 스트림(58)과 아웃가스 스트림(56)을 생성시킨다. 상기 반응기(50)는 일반적으로 상술한 바와 동일한 압력 및 온도에서 작동될 수 있다. 환상 아세탈을 함유하는 액체 생성물 스트림(58)을 열의 제거를 위해 열 교환기(60)로 공급한다. 하나의 실시태양에서, 상기 액체 생성물 스트림(58)은 상기 반응기(50)로 다시 공급되는 재순환 스트림(64)과 생성물 스트림(62)으로 분할될 수 있다. 상기 생성물 스트림(62)은 주로 액체 비양성자성 화합물 및 환상 아세탈, 예를 들어 트라이옥산을 함유할 수 있다. 상기 액체 생성물 스트림(62)은 상기 트라이옥산의 제거 및 분리를 위해 증류 공정으로 공급될 수 있다. 이어

서 상기 비양성자성 화합물은 다시 상기 반응기로 공급될 수 있다.

[0130] 본 명세는 하기의 실시예를 참고로 보다 잘 이해될 수 있다.

[0131] 본 명세에 따라 제조된 환상 아세탈을 다수의 다양한 용도에 사용할 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시태양에서, 본 명세에 의해 생성된 환상 아세탈을 옥시메틸렌 중합체의 제조에 사용할 수 있다.

[0132] 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.

[0133] 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.

[0134] 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 분지 화제를 사용할 수 있다. 사용되는 분지화제의 예는 작용기가 3 이상인 알콜, 또는 그의 유도체, 바람직하게는 3- 내지 6가 알콜 또는 이들의 유도체이다. 바람직한 유도체는 각각 2 개의 OH 기가 폼알데하이드와 반응한 식들이며, 다른 분지화제는 일작용성 및/또는 다작용성 글리시딜 화합물, 예를 들어 글리시딜 에테르를 포함한다. 상기 분지화제의 양은 대개, 상기 옥시메틸렌 중합체의 제조에 사용된 단량체의 총량을 기준으로 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 중량% 이하이다.

[0135] 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 쇠이동제를 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.

[0136] 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.

[0137] 상기 단부 기 모두의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 95% 이상이 알킬 에테르기, 특히 메톡시 또는 에톡시기인 옥시메틸렌 중합체를 제조할 수 있다.

[0138] 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.

[0139] 상기 생성되는 단독- 및 공중합체의 분자량을 폼알데하이드의 아세탈(쇠이동제)의 사용을 통해 조절할 수 있다. 이는 또한 상기 중합체의 에테르화된 단부 기의 생성을 도출하며, 따라서 캡핑 시약과의 별도의 반응을 생략시킬 수 있다. 사용되는 쇠이동제는 폼알데하이드의 단량체성 또는 올리고머성 아세탈이다. 바람직한 쇠이동제는 하기 화학식 Ia의 화합물이다:

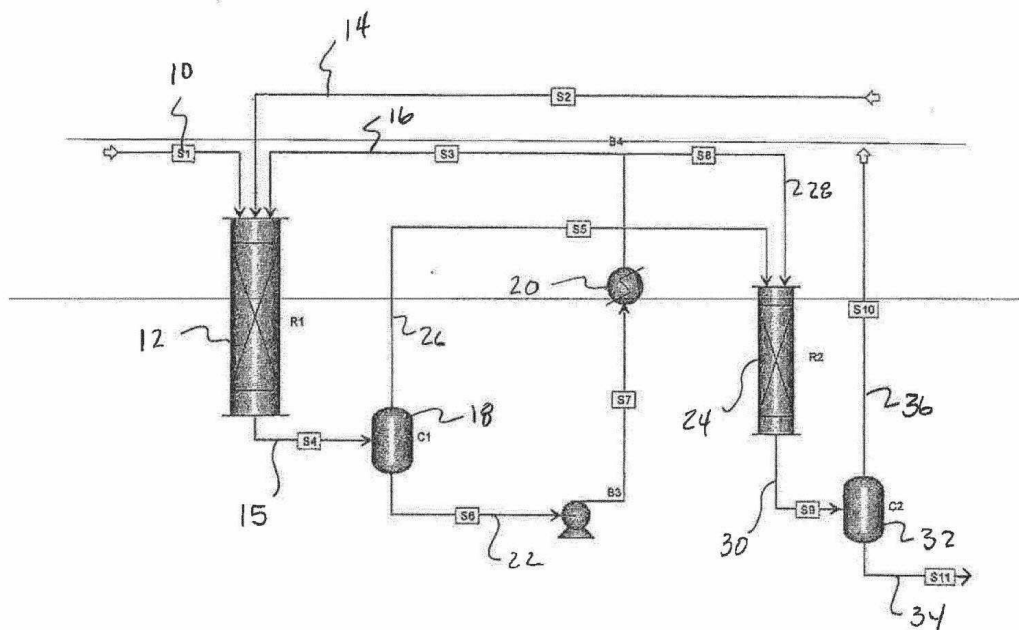
[0140] [화학식 Ia]

[0141] $\text{R}^1-(\text{O}-\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{R}^2$

- [0142] 상기 식에서,
- [0143] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 1가 유기 라디칼, 바람직하게는 알킬 라디칼, 예를 들어 부틸, 프로필, 에틸 및 특히 메틸이고;
- [0144] q 는 1 내지 50의 정수이다.
- [0145] 특히 바람직한 쇠이동제는 $q = 1$ 인 상기 화학식 Ia의 화합물, 매우 특히 바람직하게는 메틸알이다.
- [0146] 상기 쇠이동제의 사용량은 대개 상기 단량체(혼합물)를 기준으로 5000 ppm 이하, 바람직하게는 100 내지 3000 ppm이다.
- [0147] 본 명세를 하기의 실시예에 관하여 더욱 양호하게 이해할 수 있다.
- [0148] 실시예 1
- [0149] 본 실시예에서, 강산성 이온 교환 수지(앰버리스트 15(등록상표), 습윤 형태, 다우 케미탈로부터)를 촉매로서 사용하였다.
- [0150] 사용 전에, 상기 수지를 설포란으로 컨디셔닝하였다(설포란에 의한 상기 수지 기공 중의 물의 교환).
- [0151] 약 4 중량%의 수 함량을 갖는 상업적인 파라폼알데하이드 9 g을 교반하면서 145 °C에서 설포란 91 g에 가하였다. 상기 파라폼알데하이드가 용해됨에 따라, 온도가 122 °C로 감소한다. 상기 등명한 용액을 100 °C로 냉각되게 하였다. 상기 온도에서 10 g의 앰버리스트 15(등록상표)를 가하였다. 100 °C에서 10 분 후에 상기 반응 혼합물이 50 °C로 냉각되게 하였으며, 침전물이 형성되지 않았고, 이는 상기 파라폼알데하이드의 트라이옥산으로의 전환을 가리킨다. 상기 반응 혼합물 중의 트라이옥산의 농도는 6 중량% 이상인 것으로 추정된다.
- [0152] 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 전적으로도 부분적으로도 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



도면2

