



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0100920
(43) 공개일자 2019년08월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/10 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 31/10 (2013.01)
B01J 31/0217 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7017943
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년06월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2016/113515
- (87) 국제공개번호 WO 2018/120024
국제공개일자 2018년07월05일

- (71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
룸 앤드 하스 캄파니
미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
- (72) 발명자
코스톡, 춘시아
미국 48674 엠아이 미시간 미들랜드 라킨 센터 드
라이브 1801
주, 쉐글리
미국 48667 엠아이 미시간 미들랜드 워싱턴 스트
리트 1897 빌딩
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

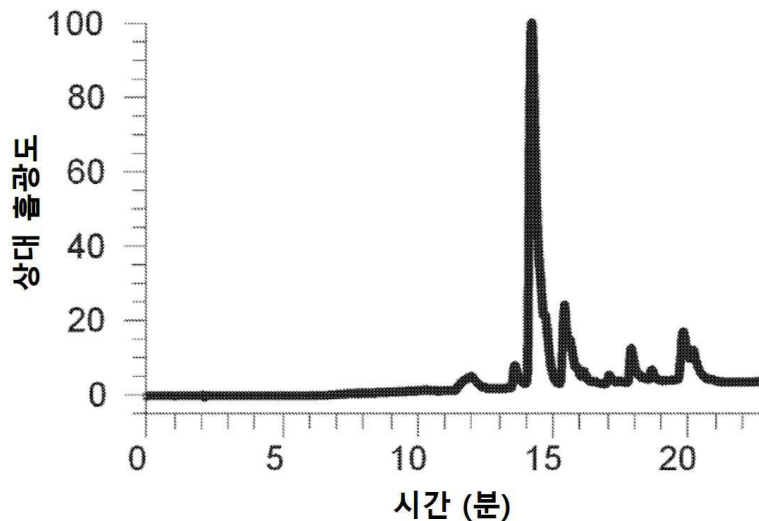
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **촉진제와 산화방지제를 함유한 수지**

(57) 요약

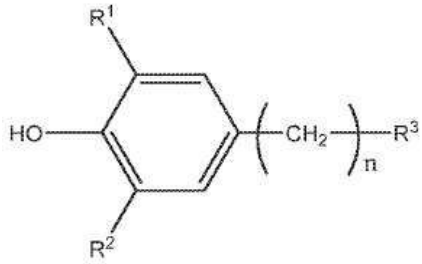
(a) 설펜산 관능기를 갖는 수지 비드의 집합체, (b) 티올기와 아민기를 갖는 촉진제, 및 (c) 구조 I을 갖는 산화
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



방지제를 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.

[구조 1]



(여기에서, R¹ 및 R² 및 R³은 각각 수소이거나 치환 또는 비치환 알킬 또는 알케닐기이고, n은 0 내지 10이고, 단 R³이 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 경우 n은 1 또는 2가 아님)

(52) CPC특허분류

B01J 31/0237 (2013.01)

Y02P 20/52 (2015.11)

(72) 발명자

양, 리우

중국 201203 상하이 푸둥 디스트릭 장지양 하이-테크
장정 로드 샵936

슐츠, 알프레드 케이.

미국 19426 피에이 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드
400

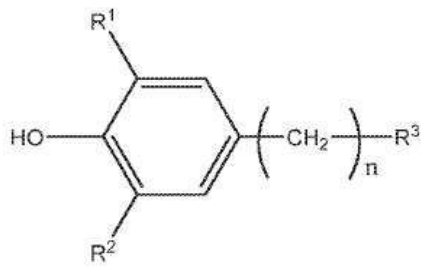
명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 설폰산 관능기를 갖는 수지 비드의 집합체,
 - (b) 티올기와 아민기를 갖는 촉진제, 및
 - (c) 구조 I을 갖는 산화방지제
- 를 포함하는 촉매 조성물.

[구조 I]



(여기에서, R¹ 및 R² 및 R³은 각각 수소이거나 치환 또는 비치환 알킬 또는 알케닐기이고, n은 0 내지 20이고, 단 R³이 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 경우 n은 1 또는 2가 아님)

청구항 2

제1항에 있어서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환 알킬기인 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R³은 수소 또는 비치환 알킬기인 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, R³은 수소이고, n은 0인 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, R³은 메틸이고, n은 0인 촉매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수지는 하나 이상의 스티렌계 단량체의 중합 단위를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화방지제는 2,2-디메틸티아졸리딘, 시스테인, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 촉매 조성물.

발명의 설명

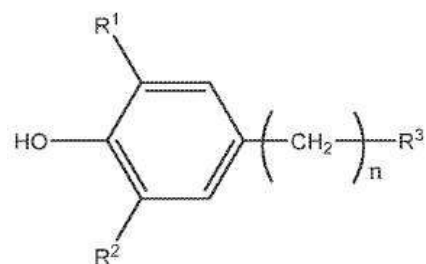
기술분야

배경기술

- [0001] 설폰산기를 갖는 수지 비드는 다양한 목적에 유용하다. 예를 들어, 이러한 수지 비드는 비스페놀-A를 생성하는 페놀과 아세톤의 축합과 같은 유용한 화학 반응을 위한 촉매로 사용된다. 수지 비드가 촉매로 사용되는 경우, 수지 비드를 수지 비드에 화학적으로 결합되지 않을 수 있는 하나 이상의 촉진제와 혼합하는 것이 때로는 유용하다. 촉진제의 존재는 어떤 식으로든, 예를 들어 촉매의 존재 하에 수행되는 반응의 선택성을 향상시킴으로써 촉매의 작용을 향상시킨다. 또한, 촉매로 사용하기 전에 수지 비드를 보관하는 것이 바람직하며, 보관 중에 수지 비드의 분해가 거의 또는 전혀 일어나지 않는 것이 바람직하다. 보관 중에 수지 비드의 분해를 방지하기 위해 사용된 한 가지 방법은 수지 비드를 수지 비드에 화학적으로 결합되거나 결합되지 않을 수 있는 하나 이상의 산화방지제와 혼합하는 것이다.
- [0002] US 8,907,138에는 산화방지제로 처리 촉진된 강산 이온 교환 수지의 산촉매로서의 용도가 기재되어 있다. US 8,907,138에 기재된 산촉매는 장기간 보관되거나 보관 중에 고온에 노출되지 않았다.
- [0003] 본 발명을 개발하는 과정에서, 흔히 사용되는 티올-아민 촉진제인 시스테아민이 흔히 사용되는 산화방지제와 화학적으로 반응한다는 것이 발견되었다. 때로는 시스테아민이 수지 비드의 집합체에 직접 첨가되고, 때로는 2,2-디메틸티아졸리딘("DMT")이 수지 비드의 집합체에 첨가되는데, 이는 DMT가 (예를 들어, 물이 존재하는 경우) 시스테아민을 생성하는 화학 반응을 일으킬 수 있는 것으로 여겨지기 때문이다. 시스테아민 및 그 산화방지제가 모두 수지 비드의 집합체에 존재할 경우, 특히 장기간 및/또는 가열 보관 중에, 산화방지제의 일부 또는 전부를 파괴하는 화학 반응이 일어나서 수지 비드가 쉽게 분해되는 것으로 밝혀졌다. 장기간 및/또는 가열 보관 중에 티올-아민 촉진제와 반응하지 않는 산화방지제를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

- [0004] 본 발명의 제1 양태는
- [0005] (a) 설폰산 관능기를 갖는 수지 비드의 집합체,
- [0006] (b) 티올기와 아민기를 갖는 촉진제, 및
- [0007] (c) 구조 I을 갖는 산화방지제
- [0008] 를 포함하는 촉매 조성물이다.
- [0009] [구조 I]



- [0010]
- [0011] 여기에서, R¹ 및 R² 및 R³은 각각 수소이거나 치환 또는 비치환 알킬 또는 알케닐기이고, n은 0 내지 20이고, 단 R³이 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 경우 n은 1 또는 2가 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1 내지 도 6은 용액에 대한 LC/UV/MS 분석 결과를 나타내며, 용질은 다음과 같다. 도 1: ETHANOX™ 703. 도 2: ETHANOX™ 703 및 DMT. 도 3: DtBP. 도 4: DtBP 및 DMT. 도 5: BHT. 도 6: BHT 및 DMT.

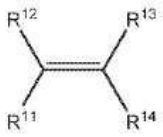
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본원에서 사용되는 바와 같이, 다음의 용어는 문맥에서 달리 명시하지 않는 한, 지정된 정의를 갖는다.

[0014] 본원에 사용된 "수지"는 "중합체"와 동의어이다. 본원에 사용된 "중합체"는 더 작은 화학적 반복 단위의 반응 생성물로 이루어진 비교적 큰 분자를 의미한다. 중합체는 선형, 분지형, 성상, 고리형, 다분지형, 가교형, 또는 이들의 조합인 구조를 가질 수 있고, 단일 유형의 반복 단위를 갖거나("단독중합체"), 두 가지 이상 유형의 반복 단위를 가질 수 있다("공중합체"). 공중합체는 무작위로, 순차적으로, 블록으로, 다른 배열로, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 조합으로 배열된 여러 유형의 반복 단위를 가질 수 있다. 중합체는 2,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는다. 모든 용매에서 불용성인 충분히 가교된 중합체는 무한 분자량을 갖는 것으로 간주된다.

[0015] 비닐 단량체는 구조 II를 갖는다.

[0016] [구조 II]



[0017] 여기서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (예를 들어, 알킬기와 같은) 지방족기, 치환 지방족기, 아릴기, 치환 아릴기, 다른 치환 또는 비치환 유기기, 또는 이들의 임의의 조합이다. 비닐 단량체는 자유 라디칼 중합하여 중합체를 형성할 수 있다. 일부 비닐 단량체는 R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 중 하나 이상에 포함된 하나 이상의 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 가지며, 이러한 비닐 단량체를 본원에서 다관능성 단량체라 한다. 정확히 하나의 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 가진 비닐 단량체를 본원에서 단관능성 비닐 단량체라 한다.

[0019] 스티린계 단량체는, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 이 각각 수소 또는 비치환 알킬이고 R^{14} 가 하나 이상의 치환 또는 비치환 방향족 고리를 함유하는 비닐 단량체이다.

[0020] 아크릴 단량체는, R^{11} 및 R^{12} 가 각각 수소이고, R^{13} 이 수소 또는 메틸이고, R^{14} 가 카복실기, 카복실산 에스테르기 (에스테르기는 치환 또는 비치환 알킬기임), 아미드기(질소 원자는 0개, 1개, 또는 2개의 치환 또는 비치환 알킬기에 결합됨)인 비닐 단량체이다.

[0021] 하나 이상의 중합체를 형성하는 단량체들 간의 반응은 본원에서 중합 공정으로 지칭된다. 중합 공정이 일어난 후의 단량체의 잔기를 본원에서 그 단량체의 중합 단위라 한다.

[0022] 중합체 비드는 50 중량% 이상의 중합체를 각각 함유하는 개별 입자이다. 비드는 23°C에서 고체 상태이다. 비드는 10 μm 이상의 부피 평균 직경을 갖는다. 입자가 구형이 아닌 경우, 입자의 직경은 그 입자와 동일한 체적을 갖는 가상의 구의 직경으로 본원에서 간주된다.

[0023] 본원에 사용된 바와 같이, 알킬기 및 알케닐기는 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0024] 본원에 사용된 바와 같이, 치환기(즉, 원자 또는 화합기)가 부착된 경우 화학기는 "치환된" 것으로 본원에서 언급된다. 적합한 치환기는, 예를 들어 알킬기, 알킬닐기, 아릴기, 할로젠 원자, 아민기(모노- 및 디알킬아민기 포함)를 포함하는 질소-함유 기, 산소-함유 기(카복실기 및 옥시알킬기 포함), 황-함유 기(설폰산기 포함), 니트릴기, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0025] 본원에 사용된 바와 같이, 헤테로환 방향족기는 방향족 고리의 하나 이상의 구성원이 헤테로원자인 방향족 고리를 함유하는 기이다. 헤테로원자는 탄소 및 수소 이외의 원자이다.

[0026] 입자 집합체는 부피 기준 직경 분포를 특징으로 한다. 파라미터 D60은, 입자 집합체의 정확히 60 부피%가 D60 이하의 직경을 갖는 특성을 가진 직경 값을 나타낸다. 파라미터 D10은, 입자 집합체의 정확히 10 부피%가 D10 이하의 직경을 갖는 특성을 가진 직경 값을 나타낸다. 파라미터 "균등 계수"(약어로 "UC")는 $UC = D60/D10$ 이다.

[0027] 입자 집합체는 또한, 조화 평균 직경(HMD)을 특징으로 하며, HMD는 다음과 같이 정의된다.

$$HMD = \frac{N}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{d_i}\right)}$$

[0028]

[0029] 설펜산기가 중합체의 탄소 원자에 결합된 경우, 수지 비드는 설펜산기를 갖는 것으로 본원에서 언급된다. 설펜산기는 수소 형태이거나, 양이온이 결합된 음이온 형태일 수 있다.

[0030] 수지 비드는 질소 가스를 이용해 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법으로 건조 수지에서 측정되는 비드의 공극률에 따라 분류될 수도 있다. 거대망상("MR") 수지 비드는 50 nm 내지 500 nm의 수 평균 기공 직경을 갖는다. 겔 수지 비드는 MR 수지 비드보다 훨씬 작은 기공을 갖는다. 겔 수지 비드의 수 평균 기공 직경은 대개 BET 방법으로 제대로 측정하기에는 너무 작다. 겔 수지 비드의 수 평균 기공 직경은 20 nm 미만인 것으로 간주된다.

[0031] 비율은 본원에서 다음과 같이 특징지어진다. 예를 들어, 비율이 3:1 이상이라고 한 경우, 그 비율은 3:1 또는 5:1 또는 100:1일 수 있지만, 2:1일 수는 없다. 이를 일반적으로 말하면, 본원에서 비율이 X:1 이상이라고 한 경우, 그 비율이 Y:1(Y는 X 이상)임을 의미한다. 마찬가지로, 예를 들어 비율이 15:1 이하라고 한 경우, 그 비율은 15:1 또는 10:1 또는 0.1:1일 수 있지만, 20:1일 수는 없다. 이를 일반적으로 말하면, 본원에서 비율이 W:1 이하라고 한 경우, 그 비율이 Z:1(Z는 W 이하)임을 의미한다.

[0032] 본 발명은 수지 비드의 집합체를 함유하는 조성물이다. 바람직한 수지는 하나 이상의 비닐 단량체의 중합 단위를 함유한다. 바람직하게, 수지 내 비닐 단량체의 중합 단위의 양은 수지의 중량을 기준으로 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 99 중량% 이상이다.

[0033] 바람직한 수지는 하나 이상의 스티렌계 단량체의 중합 단위를 함유한다. 바람직한 스티렌계 단량체는 스티렌, 알킬-치환 스티렌, 디비닐벤젠, 및 이들의 혼합물이고, 더 바람직하게는 스티렌, 디비닐벤젠, 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게, 수지 내 스티렌계 단량체의 중합 단위의 양은 수지의 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 99 중량% 이상이다.

[0034] 바람직한 수지 비드는 겔 수지 비드이다.

[0035] 바람직하게, 수지 비드의 집합체는 100 μm 이상, 더 바람직하게는 200 μm 이상, 더 바람직하게는 400 μm 이상, 더 바람직하게는 600 μm 이상의 조화 평균 직경을 갖는다. 바람직하게, 수지 비드의 집합체는 1.8 이하, 더 바람직하게는 1.5 이하, 1.3 이하, 더 바람직하게는 1.2 이하, 더 바람직하게는 1.15 이하의 균등 계수를 갖는다.

[0036] 바람직하게, 다관능성 비닐 단량체의 중합 단위의 양은 수지의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상, 더 바람직하게는 1 중량% 이상, 더 바람직하게는 1.5 중량% 이상이다. 바람직하게, 다관능성 비닐 단량체의 중합 단위의 양은 수지의 중량을 기준으로 15 중량% 이하, 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 더 바람직하게는 8 중량% 이하, 더 바람직하게는 6 중량% 이하이다. 바람직한 다관능성 비닐 단량체는 디비닐벤젠이다.

[0037] 수지는 수지에 부착된 설펜산기의 양을 특징으로 할 수 있다. 설펜산기가 수지에 부착되고 SO₃기가 그대로 있는 경우 설펜산기는 이러한 "양"에 기여하는 것으로 본원에서 간주된다. 따라서, 설펜산기가 수지에 부착되고 SO₃기가 그대로 있는 한, 설펜산기는 수소화 형태, 이온 형태, 에스테르 형태, 다른 화합기와 착물 형태, 또는 몇몇 다른 형태 여부와 관계없이 이러한 "양"에 기여한다.

[0038] 바람직하게, 수지에 부착된 설펜산기 대 모든 단량체의 중합 단위의 몰비는 0.1:1 이상, 더 바람직하게는 0.2:1 이상, 더 바람직하게는 0.5:1 이상, 더 바람직하게는 0.75:1 이상이다. 바람직하게, 수지에 부착된 설펜산기 대 모든 단량체의 중합 단위의 몰비는 2:1 이하, 더 바람직하게는 1.5:1 이하, 더 바람직하게는 1.3:1 이하이다.

[0039] 바람직하게, 설펜산기는 수지 1 리터당 0.3 몰 (mol/L) 이상, 더 바람직하게는 0.4 mol/L 이상, 더 바람직하게는 0.5 mol/L 이상, 더 바람직하게는 0.6 mol/L 이상으로 수지에 존재한다. 바람직하게, 설펜산기는 4 mol/L 이하, 더 바람직하게는 3 mol/L 이하, 더 바람직하게는 2 mol/L 이하로 수지에 존재한다.

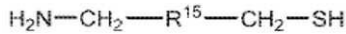
[0040] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 촉진제를 함유한다. 촉진제는 아민기를 함유한다. 아민기는 바람직하게, 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 및 환 내의 헤테로원자가 질소인 헤테로환 방향족기로부터 선택되고, 더 바람직하게 아민기는 1차 아민 및 환 내의 헤테로원자가 질소인 헤테로환 방향족기로부터 선택되고, 더 바람직하게 아민기

는 1차 아민이다.

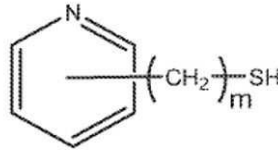
[0041] 촉진제는 추가적으로 티올기를 함유한다. 바람직하게, 촉진제는 아민기 내의 질소 원자와 티올기 내의 황 원자 이외의 헤테로원자를 함유하지 않는다.

[0042] 바람직한 촉진제는 구조 III 및 IV로부터 선택된다.

[구조 III]



[구조 IV]



[0043]

[0044] 여기에서, R¹⁵는 존재하지 않거나 비치환 알킬기이고, m은 1 내지 10이다. 바람직하게, 구조 III 중에서, R¹⁵는 (CH₂)_p이고, 여기서 p는 0 내지 10이고, 더 바람직하게 p는 0 내지 5이고, 더 바람직하게 p는 0 내지 2이고, 더 바람직하게 p는 0이다. 바람직하게, 구조 IV 중에서, m은 1 내지 3, 더 바람직하게는 1이다. 구조 IV 중에서, 바람직한 구현에는 2-머캅토메틸피리딘이다. 구조 III이 바람직하다.

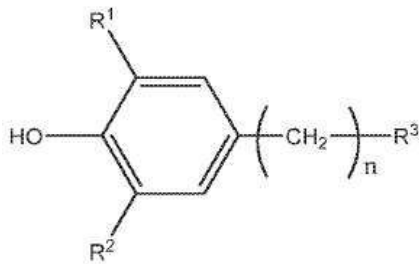
[0045] R¹⁵가 존재하지 않는 구조 III을 갖는 촉진제는 2-아미노에탄-1-티올이라고도 불리는 시스테인이다. 수지 비드에 2,2-디메틸티아졸리딘("DMT")이 첨가된 경우, 수지 비드에 시스테인을 첨가하는 것과 동등한 것으로 본원에서 간주된다. 이러한 동등성은 물이 일반적으로 존재하고, 화학 반응의 일측이 DMT와 물의 혼합물이고 타측이 시스테인과 아세톤의 혼합물인 평형 화학 반응이 성립되기 때문에 발생한다.

[0046] 바람직하게, 촉진제 분자 상의 아민기는 수지 상의 설포산기와 이온성 착물을 형성한다. 즉, 바람직하게, 수지 상의 SO₃H기의 수소 원자는 부분적으로 또는 완전히 촉진제 상의 아민기로 이동하고, 촉진제는 설포산기에 가까이 남아있다.

[0047] 바람직하게, 촉진제 대 설포산기의 몰비는 0.1:1 이상, 더 바람직하게는 0.12:1 이상이다. 바람직하게, 촉진제 대 설포산기의 몰비는 0.45:1 이하, 더 바람직하게는 0.35:1 이하이다.

[0048] 본 발명의 조성물은 구조 I을 갖는 산화방지제를 함유한다.

[0049] [구조 I]



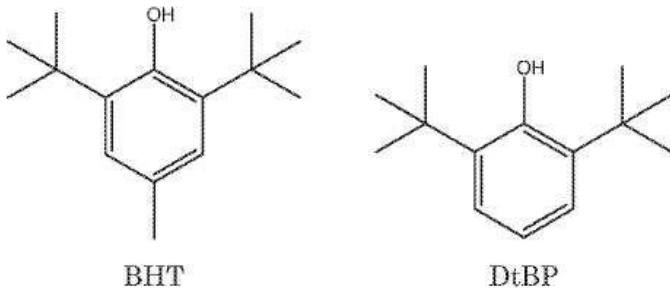
[0050]

[0051] 여기에서, R¹ 및 R² 및 R³은 각각 수소이거나 치환 또는 비치환 알킬 또는 알케닐기이고, n은 0 내지 20이고, 단 R³이 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 경우 n은 1 또는 2가 아니다.

[0052] 바람직하게, R¹ 및 R²는 각각 3개 이상, 더 바람직하게는 4개 이상의 탄소 원자를 함유한다. 바람직하게, R¹ 및 R²는 각각 12개 이하, 더 바람직하게는 8개 이하, 더 바람직하게는 6개 이하, 더 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 바람직하게, R¹ 및 R²는 각각 비치환 알킬이다. 바람직하게, R¹ 및 R²는 각각 t-부틸이다.

[0053] 바람직하게, R³은 질소 원자를 함유하지 않고, 더 바람직하게, R³은 헤테로원자를 함유하지 않는다. 바람직하게, R³은 수소 또는 비치환 알킬이고, 더 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. 바람직하게, n은 15 이하, 더 바람직하게는 10 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 더 바람직하게는 3 이하, 더 바람직하게는 1 이하, 더 바람직하게는 0

[0065] 세 가지 산화방지제(전술한 ETHANOX™ 703(비교예), BHT, 및 DtBP)를 사용하였다.



[0066]

[0067] 사용된 촉진제는 물과 접촉시 시스테아민으로 변환하는 것으로 알려진 2,2-디메틸티아졸리딘("DMT")이었다.

[0068]

원액은 아세토니트릴(ACN)에서 다음과 같이 제조하였다.

원액	용질	농도
SS-DMT	DMT	7 mg/mL
SS-Eth	ETHANOX™ 703	8 mg/mL
SS-DtBP	DtBP	10 mg/mL
SS-BHT	BHT	10 mg/mL

[0069]

[0070]

시험 혼합물은 다음과 같이 제조하였다.

시험 혼합물	SS-DMT	SS-Eth	SS-DtBP	SS-BHT
Eth-단독		100 µL		
Eth/DMT	100 µL	100 µL		
DtBP-단독			100 µL	
DtBP/DMT	100 µL		100 µL	
BHT-단독				100 µL
BHT/DMT	100 µL			100 µL

[0071]

[0072]

시험 혼합물을 실온(약 23°C)에서 3일 동안 보관한 후, LC/UV/MS 분석을 위해 ACN/물(50/50 부피비) 1 mL로 희석하였다.

[0073]

Eth-단독 시험 혼합물에 대한 결과를, 210~600 nm 어레이를 이용한 UV 검출기의 상대 강도를 보여주는 도 1에 나타내었다. 14.3분에서의 피크는 MS 분석에 의해 화합물 ETHANOX™ 703(구조 V)으로 확인되었다.

[0074]

Eth/DMT 시험 혼합물에 대한 결과를, 265~285 nm에서 UV 검출 어레이를 이용한 UV 검출기의 상대 강도를 보여주는 도 2에 나타내었다. 5분 미만에서의 피크들은 MS 분석에 의해 시스테아민을 포함한, DMT의 분해 산물인 것으로 나타났다. 14.8분에서의 피크는 Eth-단독 시험에서는 존재하지 않았고, 이 피크는 MS 분석에 의해 구조 VII인 것으로 나타났다. 이는 ETHANOX™ 703과 DMT를 모두 함유하는 용액에서 두 용질이 서로 반응한다는 것을 보여준다. 또한, 14.3분에서의 피크(ETHANOX™ 703)의 면적은 Eth-단독 시험에서의 해당 피크의 면적보다 작다. 이는 ETHANOX™ 703의 농도가 DMT의 존재 하에서 감소함을 입증한다.

[0075]

도 3 및 도 4는 DtBP-단독과 DtBP/DMT를 비교한 것이다. 표시된 데이터는 275 nm의 UV 검출기에서의 단일 파장의 조합에 해당한다. 5분 미만에서의 피크들은 MS 분석에 의해 시스테아민을 포함한, DMT의 분해 산물인 것으로 나타났다. 18.6분에서의 피크는 MS에 의해 DtBP 자체로 확인되었다. DtBP에 대한 피크 면적은 도 3과 도 4에서 동일하며, 이는 DtBP의 농도가 DMT와의 접촉으로 인해 감소하지 않았음을 보여준다. 또한, DtBP와 DMT 간의 반응 생성물에 해당하는 피크는 도 4에 존재하지 않는다.

[0076]

도 5 및 도 6은 BHT-단독과 BHT/DMT를 비교한 것이다. 표시된 데이터는 275 nm의 UV 검출기에서의 단일 파장에

해당한다. 5분 미만에서의 피크들은 MS 분석에 의해 시스테아민을 포함한, DMT의 분해 산물인 것으로 나타났다. 19.2분에서의 피크는 MS에 의해 BHT 자체로 확인되었다. BHT에 대한 피크 면적은 도 5과 도 6에서 동일하며, 이는 BHT의 농도가 DMT와의 접촉으로 인해 감소하지 않았음을 보여준다. 또한, BHT와 DMT 간의 반응 생성물에 해당하는 피크는 도 6에 존재하지 않는다.

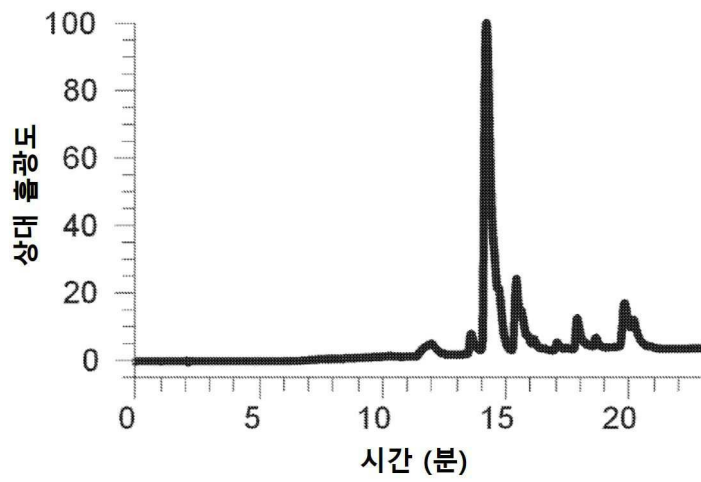
- [0077] 실시예 2: 수지 비드, 촉진제, 및 산화방지제의 혼합물
- [0078] 수지("수지-1")는 AMBERLYST™ 131(Dow Chemical Company)이었고, 공급된 대로 수소 형태로 사용하였다. 수지-1은 조화 평균 직경이 700~800 μm, 산기의 농도가 1.35 mol/L 이상, 균등 계수가 1.15 미만인 설포산기 함유 겔 수지이다.
- [0079] 촉진제는 DMT이었다. 산화방지제는 ETHANOX™ 703(비교예) 및 BHT이었다.
- [0080] 용매로서 아세톤을 함유한 용액(20 g) 중의 ETHANOX™ 703(0.085 g) 원액을 제조하였다. 용매로서 아세톤을 함유한 용액(20 g) 중의 BHT(0.071 g) 원액을 제조하였다.
- [0081] 다음의 절차를 이용하였다.
- [0082] 수지-1을 다음과 같이 고온 세척하였다. 순환 워터 재킷을 구비한 수직 크로마토그래피 컬럼을, 90℃로 물을 순환시키면서 사용하였다. 120 mL의 수지-1을 컬럼에 로딩하였다. 이어서, 충전/유지/배수 사이클(컬럼을 1.2 베드 부피(BV)의 물로 채우고, 40분간 유지한 다음, 물을 배출)을 수행하였다. 이어서, 충전/유지/배수 사이클을 2회 더 수행하였다. 이어서, 5 BV의 탈이온수(2 BV/시간)로 수지를 세정하였다.
- [0083] 이어서, 수지-1을 다음과 같이 저온 세척하였다. 재순환 재킷으로부터 고온의 물을 배수하고, 약 23℃의 탈이온수를 4 BV/시간으로 컬럼을 통해 흐르게 하였다.
- [0084] 이어서, 다음과 같이 수지 비드에 DMT를 로딩하였다. 교반기를 구비한 250 mL 3구 플라스크에 슬러리를 만들기 위해 충분한 물과 함께 수지-1의 샘플을 넣었다. 30 mL의 탈이온수에 DMT 4.75 g을 용해시킨 후, 교반 하에 슬러리에 적가하고, 1시간 동안 계속 교반하였다. 교반을 멈추고, 사이펀으로 액체를 제거하였다. 수지-1을 컬럼에 다시 옮기고, 약 23℃의 탈이온수 5 BV(2 BV/시간)로 수지를 세정하였다.
- [0085] 이어서, 다음과 같이 수지-1에 산화방지제를 로딩하였다. 수지를 진공 오븐에서 40℃로 건조시켰다. (전술한) 산화방지제 원액 20 g을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 약 23℃의 진공 오븐에서 아세톤을 증발시켜 제거하였다.
- [0086] 전술한 바와 같이 촉진제 및 산화방지제와 함께 로딩된 수지-1을 병에 넣고, 80℃의 오븐에 2시간 동안 유지시킨 후 약 23℃에서 7일 동안 보관하였다.
- [0087] 50 g의 수지-1과 150 g의 탈이온수를 용기에 넣어 약 23℃에서 20분 동안 진탕하였다. 중력 깔때기 및 여과지를 사용해, 벌크 액체를 수지 비드로부터 분리하였다. 확장 범용 전도도 미터 #23226-523(VWR International) 및 pH 미터를 이용해 벌크 액체의 전도도 및 pH를 측정하였다.
- [0088] 2시간 동안 80℃에 노출시키는 것이 장기간 및/또는 고온 보관에 노출될 때의 촉매 수지의 안정성 시험을 제공하는 것으로 여겨진다.
- [0089] 결과는 다음과 같았다.

산화방지제	pH	전도도
ETHANOX™ 703 (비교예)	3.17	281.5 μS
BHT	3.23	241.5 μS

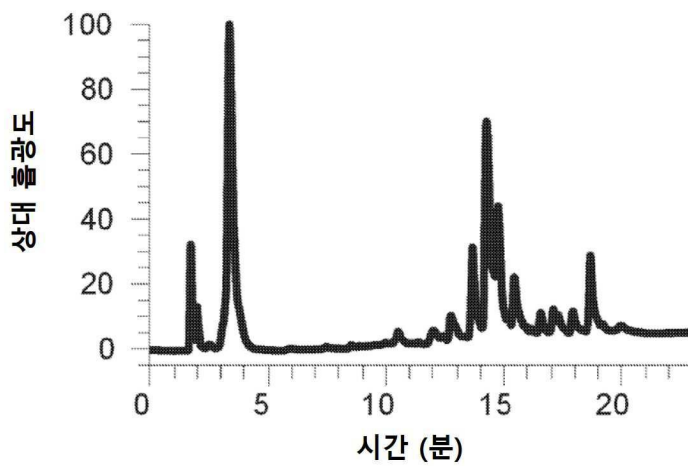
- [0090]
- [0091] 촉진제 및 산화방지제와 함께 로딩된 수지를 보관하는 경우, 수지, 촉진제, 및/또는 산화방지제가 분해됨에 따라, pH가 떨어지고 전도도가 상승하는 것이 일반적으로 관찰된다. 위의 표는 BHT 샘플이 더 높은 pH 및 더 낮은 전도도를 갖기 때문에 BHT가 조성물을 보존함을 보여준다.

도면

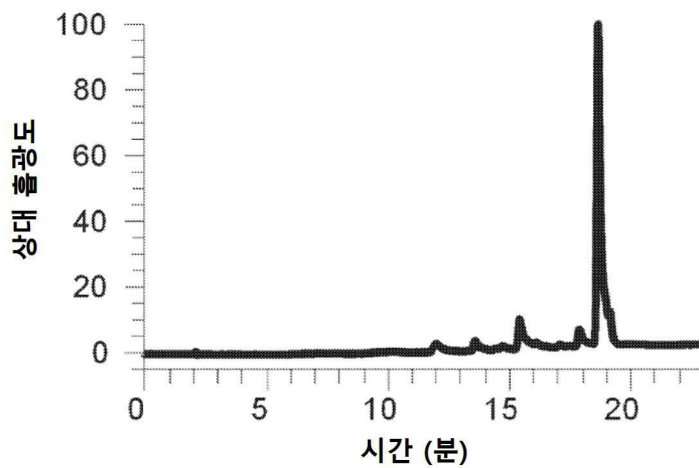
도면1



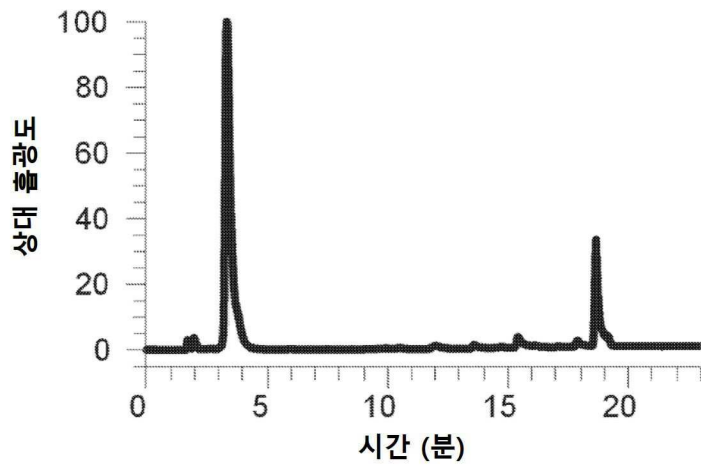
도면2



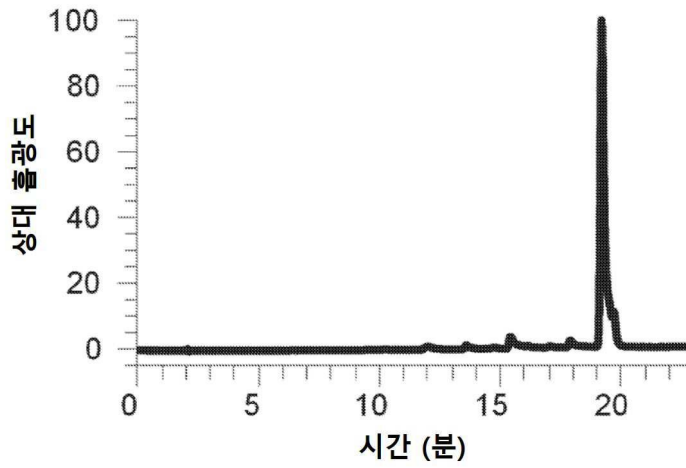
도면3



도면4



도면5



도면6

