



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0123347
 (43) 공개일자 2012년11월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 301/19 (2006.01) *C07D 301/12* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7018986
- (22) 출원일자(국제) 2010년12월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년07월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/061019
- (87) 국제공개번호 WO 2011/084687
 국제공개일자 2011년07월14일
- (30) 우선권주장
 61/288,511 2009년12월21일 미국(US)

- (71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 리플링거 에릭 비
 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 스트로우베리
 드라이브 130
 진 데이비드
 미국 텍사스주 77546 프랜즈우드 매치 포인트 레
 인 2870
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인

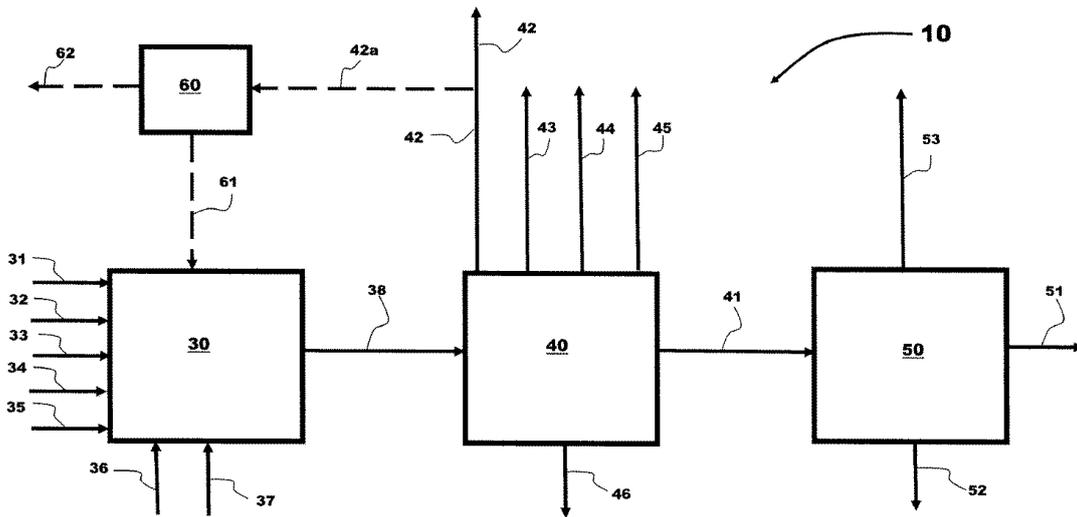
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법**

(57) 요약

다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 함유하는 반응 혼합물을 생성시키는 조건하에서 (a) 하나 이상의 다이비닐아렌; (b) 하나 이상의 피옥시카복스이미드산; (c) 하나 이상의 용매; 및 (d) 하나 이상의 염기성 화합물을 반응시킨 다음, 다른 반응 혼합물 성분으로부터 다이비닐아렌 다이옥사이드를 분리하여, 정제된 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 수득함을 포함하는, 다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법.

대표도



(72) 발명자

뷰로우 데이비드

미국 텍사스주 76574 테일러 라탄 레인 2202

팜 키에트 티

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 팀버크릭크 드라이브 322

굴리아스 기용기

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 팀버크릭크 드라이브 305

혹 부르스 디

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 반얀 드라이브 107

특허청구의 범위

청구항 1

다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 생성시키는 조건하에서, (a) 하나 이상의 다이비닐아렌과 (b) 하나 이상의 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를, (c) 하나 이상의 용매 및 (d) 하나 이상의 염기성 화합물의 존재하에 반응시킴을 포함하고,

상기 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합에 대한 상기 퍼옥시카복스이미드산의 몰비가 약 2.0 미만이고, 상기 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 다이옥사이드의 % 수율이 약 50%보다 높은, 다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법.

청구항 2

(a) 반응 유출물 중에 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 생성시키는 조건하에서, (i) 하나 이상의 다이비닐아렌과 (ii) 하나 이상의 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를, (iii) 하나 이상의 용매 및 (iv) 하나 이상의 염기성 화합물의 존재하에 반응시키는 단계;

(b) 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 단계 (a)로부터의 반응 유출물중의 다른 성분으로부터 분리/회수하는 단계; 및

(c) 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 정제하는 단계

를 포함하는, 다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 모노옥사이드의 % 수율이 약 50% 미만인, 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 퍼옥시카복스이미드산이 (i) 반응 혼합물과는 별도로 생성된 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산; (ii) 반응 혼합물중에서 동일 반응계에서 (*in situ*) 생성되는 퍼옥시카복스이미드산; 또는 (iii) 상기 (i)과 (ii)의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법이 (i) 과산화수소 수용액 및 (ii) 나이트릴을 반응 혼합물에 첨가함으로써 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 퍼옥시카복스이미드산을 생성시킴을 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 하나 이상의 염기성 화합물을 상기 반응 혼합물의 pH를 약 7 내지 약 12로 유지하기에 충분하도록 반응 기간 동안 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가하거나 또는 반응 초기에 한꺼번에 모두 첨가하는, 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다이비닐아렌이 다이비닐벤젠을 포함하고, 생성된 다이비닐아렌 다이옥사이드가 다이비닐벤젠 다이옥사이드를 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법이 하나 이상의 자유 라디칼 중합 억제제를 반응 혼합물에 첨가함을 포함하는, 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법이 산소-함유 기체를 반응 혼합물에 첨가함을 포함하는, 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (c)가 80%보다 높은 순도를 갖는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 수득하기 위한 증류 단계를 포함하는, 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (c)가 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물을 정제하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 정제 단계가 50%보다 높은 순도를 갖는 다이비닐아렌 모노옥사이드 또는 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드를 제공하기 위한 증류 공정을 포함하는, 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서,

상기 방법이 (d) 상기 단계 (b)에 존재하는 아마이드 부산물을 나이트릴로 전환시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 방법이 (e) 상기 반응 단계 (a)에 단계 (d)의 나이트릴을 재순환시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b)가 추출/물 세척 단계를 포함하는, 방법.

청구항 16

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b)가 용매 제거 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b)가 (i) 반응 유출물을 물로 회석시키고; (ii) 상기 단계 (i)의 회석된 반응 유출물을 추출 용매로 추출하고; (iii) 상기 단계 (ii)의 유기 추출물을 물 세척하여, 잔류 아세트아마이드, 잔류 과산화수소 및 잔류 염기성 화합물중 하나 이상을 제거하고; (iv) 상기 단계 (iii)의 물 세척된 유기 추출물을 증류하여 추출 용매를 제거하고; (v) 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 회수함을 포함하는, 방법.

청구항 18

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b)가, 반응 후 반응 용매 및 과량의 나이트릴을 회수하고, 회수된 반응 용매 및 나이트릴을 재순환 시킴을 포함하는, 방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b)가, 반응 유출물로부터 반응 용매 및 과량의 나이트릴을 증류시켜, 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 함유하고 2개의 상으로 분리된 농축물을 형성한 후, 상 분리함을 포함하는, 방법.

명세서

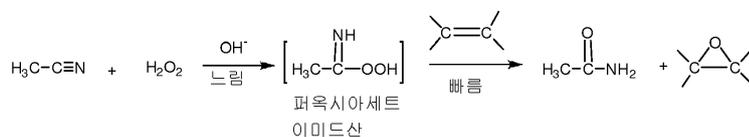
기술분야

[0001] 본 발명은 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 다이비닐벤젠으로부터 유도되는 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 (a) 하나 이상의 다이비닐아렌과 (b) 하나 이상의 퍼옥시카복스이미드산을 반응시킴을 포함하는 다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 올레핀의 에폭시화는 다양한 상이한 방법에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 종래 기술의 방법은 (1) 올레핀과 하이포클로라이트를 반응시켜 클로로하이드린을 생성시킨 후 염기와 반응시켜 에폭사이드를 생성 시킴; (2) 퍼옥시 카복실산에 의해 산화시킴; (3) 촉매를 사용하여 유기 하이드로퍼옥사이드에 의해 산화시킴; (4) 촉매를 사용하여 과산화수소에 의해 산화시킴; 또는 (5) 촉매의 존재하에서 차아염소산나트륨, 아이오도실벤젠 또는 퍼옥시카본에이트 같은 다른 산화제에 의해 산화시킴을 포함한다.

[0003] 퍼옥시카복스이미드산에 의한 올레핀의 에폭시화는 미국 특허 제 3,053,856 호에 개시되어 있다. 미국 특허 제 3,053,856 호의 방법에서는, 제어되는 pH 조건하에서 과산화수소를 나이트릴과 반응시켜 퍼옥시카복스이미드산을 생성시키고, 이를 올레핀과 반응시켜 에폭사이드 및 아마이드를 생성시킨다. 아세트나이트릴 및 과산화수소를 사용하여 퍼옥시아세트이미드산을 제조하는 전체 반응이 아래에 도시된다:



[0004]

[0005] 워자코우스카(M. Worzakowska)의 문헌[J. Appl. Poly. Sci. (2007) vol. 103, pp. 462-469]에는 산화마그네슘 촉매와 함께 아세트나이트릴-과산화수소를 사용하여(올레핀에 대해 4배 몰 과량의 과산화수소) 미국 특허 제 3,053,856 호에 기재되어 있는 것과 유사한 방법에 의해 다이비닐벤젠(DVB)을 에폭시화시킴이 개시되어 있다. 워자코우스카는 90%의 에폭시화도를 보고한다. 워자코우스카의 방법에서는, DVB, 아세트나이트릴, 물(pH 10) 및 MgO를 반응기에 넣고 50°C로 가온하고, 이 때 60% 과산화수소와 메탄올의 혼합물을 2시간에 걸쳐 서서히 첨가한 다음, 총 5시간동안 지속적으로 가열 및 교반한다. 워자코우스카가 이용한 방법은 매우 과량의 과산화수소를 요구하기 때문에 공정 안전성 및 경제성 면에서 불리하다. 워자코우스카의 방법이 산업적인 규모로 실행 가능하려면 이러한 과량의 과산화수소가 회수 및 재사용되어야 한다.

[0006] 미국 특허 제 2,977,374 호는 에틸 아세테이트 중에서 과아세트산을 사용하여 DVB를 에폭시화시킴을 개시하며, 49%의 다이비닐벤젠 다이옥사이드(DVBDO) 수율을 보고한다. 미국 특허 제 2,977,374 호에는, 81%의 스타이렌 옥사이드 수율이 보고되어 있다. 스타이렌 및 DVB 같은 올레핀이 구조적으로 유사하기는 하지만, 미국 특허 제 2,977,374 호에서 보는 바와 같이 이들 두 올레핀의 에폭시화는 동등한 결과를 내지 못한다. 과아세트산을 사용한 에폭시화는 연산물(co-product)로서 아세트산(이는 에폭사이드 생성물과 반응하여 하이드록시 에스터 부산

물을 생성시키는 것으로 알려져 있음)을 생성시킴으로써, 에폭사이드 생성물의 수율을 감소시킨다. 다이올레핀의 경우, 상응하는 모노올레핀에 비해 출발 다이올레핀의 임의의 소정 분자가 부산물을 생성시킬 가능성이 2배로 크다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 공지 종래 기술 방법에서의 문제점으로 보아, 가능한 최저 산화제 비용으로 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 우수한 수율을 제공하는, 산업적인 규모로 DVBD0 같은 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제조하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 (a) 하나 이상의 다이비닐아렌과 (b) 하나 이상의 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를 반응시킴을 포함하는, 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 다이비닐벤젠으로부터 유도되는 다이비닐아렌 다이옥사이드의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 반응은 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 생성시키는 조건하에서 하나 이상의 반응 용매 및 하나 이상의 염기성 화합물의 존재하에서 반응을 수행함을 포함한다. 다른 실시양태에서는, 반응 혼합물이 통상 약 pH 7 이상이도록 반응을 수행할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 사용되는 퍼옥시카복스이미드산은 (i) 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산, (ii) 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 제조되는 퍼옥시카복스이미드산, 또는 (iii) 상기 (i)과 (ii)의 조합일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합에 대한 퍼옥시카복스이미드산의 몰비가 예컨대 약 2.0 미만이도록 반응을 수행할 수 있으며, 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 모노옥사이드의 수율은 예를 들어 약 20% 미만이고/이거나 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 다이옥사이드의 수율은 예컨대 약 60%보다 크다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 에폭시화되는 다이비닐아렌, 나이트릴, 반응 용매 및 반응 혼합물의 pH를 예컨대 약 7 이상으로 유지하기 위해 첨가되는 염기성 화합물의 혼합물에 과산화수소 수용액을 첨가함으로써, 퍼옥시카복스이미드산을 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 형성할 수 있으며, 이 때 반응은 예를 들어 약 40 °C 내지 약 50 °C에서 수행할 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 염기성 화합물 및 임의적으로는 반응 용매의 존재하에서 과산화수소 수용액과 나이트릴을 별도로 반응시킨 후, 퍼옥시카복스이미드산이 제조된 용액으로서의 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산을, 에폭시화되는 다이비닐아렌, 반응 용매 및 에폭시화 반응 혼합물에 첨가되어 약 7보다 큰 pH를 유지하는 염기성 화합물의 혼합물에 공급할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 발명을 예시하기 위하여, 하기 도면은 현재 바람직한 본 발명의 형태를 도시한다. 그러나, 본 발명은 도면에 도시되는 정확한 배치 및 장치로 한정되지 않음을 알아야 한다. 첨부 도면에서는, 몇 개의 도면 전체에서 유사한 부품을 지칭하는데 유사한 인용 번호를 사용한다.

도 1은 본 발명의 방법의 한 실시양태를 도시하는 블록 공정 흐름도이다.

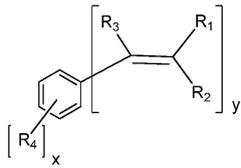
도 2는 본 발명의 방법의 다른 실시양태를 도시하는 블록 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명에 따라, 퍼옥시카복스이미드산을 사용하여, 다이비닐아렌 다이옥사이드 화합물을 수득하기 위한 다이비닐아렌 화합물의 에폭시화를 수행할 수 있다. 본 발명에 유용한 다이비닐아렌의 공급원은 임의의 공지 공급원, 특히 다이비닐아렌을 제조하기 위한 공지 방법으로부터 나올 수 있다. 예를 들어, 염 또는 금속 폐기물을 사용하여 아렌 및 에틸렌으로부터 다이비닐아렌을 제조할 수 있다.

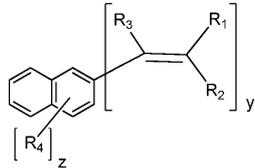
[0013] 본 발명의 방법에 유용한 다이비닐아렌 반응물은 하기 화학식 I 내지 IV로 도시될 수 있다:

[0014] [화학식 I]



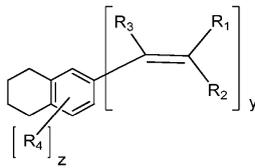
[0015]

[0016] [화학식 II]



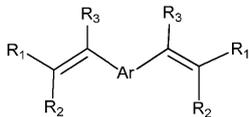
[0017]

[0018] [화학식 III]



[0019]

[0020] [화학식 IV]



[0021]

[0022] 본 발명의 다이비닐아렌 반응물의 상기 화학식 I, II, III 및 IV에서, 각각의 R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 개별적으로 수소; 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬기; 또는 예를 들어 할로젠, 니트로, 아이소시아네이트 또는 R'O 기를 비롯한 내산화성 기일 수 있으며; 이 때 상기 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 아르알킬기는 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있으며; 상기 R'은 각각 개별적으로 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아르알킬기일 수 있고; x 는 0 내지 4의 정수일 수 있으며; y 는 2 이상의 정수일 수 있고; $x+y$ 는 6 이하의 정수일 수 있고; z 는 0 내지 6의 정수일 수 있고; $z+y$ 는 8 이하의 정수일 수 있으며; Ar은 예를 들어 1,3-페닐렌기를 비롯한 아렌 단편이다.

[0023] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명에 유용한 다이비닐아렌은 임의의 고리 위치에 2개의 비닐(본원에서는 "C=C 결합", "올레핀성" 또는 "에틸렌형 이중 결합"으로도 불림)기를 갖는 임의의 치환되거나 치환되지 않은 아렌 핵을 포함할 수 있다. 아렌은 예를 들어 벤젠, 치환된 벤젠, 또는 (치환된) 고리-연결된(ring-annulated) 벤젠 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 다이비닐벤젠은 오르토, 메타 또는 파라 이성질체 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있다. 추가적인 치환기는 예를 들어 포화 알킬 또는 아릴; 할로젠; 니트로; 아이소시아네이트; 또는 R'O-; 또는 이들의 혼합물을 비롯한 내산화성 기로 이루어질 수 있으며, 여기에서 상기 포화 알킬은 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 상기 아릴은 4 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 상기 R'은 각각 개별적으로 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 포화 알킬, 아릴 또는 아르알킬일 수 있다. 고리-연결된 벤젠은 예를 들어 나프탈렌, 테트라하이드로나프탈렌 등, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0024] 다른 실시양태에서, 다이비닐아렌은 소정량의 치환된 아렌을 함유할 수 있다. 치환된 아렌의 양 및 구조는 다이비닐아렌의 제조에 이용되는 방법에 따라 달라진다. 예를 들면, 다이에틸벤젠(DEB)의 탈수소화에 의해 제조되는 DVB는 임의적으로는 소정량의 에틸비닐벤젠(EVB), 나프탈렌, 폴리에틸벤젠(예를 들어, 다이에틸벤젠, 트라이에틸벤젠, 테트라에틸벤젠, 펜타에틸벤젠, 다이페닐에테인, 다른 알킬화된 벤젠 및 고분자량 오일), 자유 라

디칼 억제제 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0025] 본 발명의 한 실시양태에서는, DVB를 에폭시화시킬 수 있으며, 이 때 DVB는 임의적으로는 EVB를 함유할 수 있다. 사용되는 DVB는 극소량의 에틸비닐벤젠 옥사이드(EVBO)를 사용하여 DVBD0를 제조하기 위한 고순도 DVB일 수 있다. 본원에서 DVB와 관련하여 "고순도"는 예컨대 하나의 실시양태에서는 약 80%보다 많은 DVB, 다른 실시양태에서는 약 90%보다 많은 DVB, 또 다른 실시양태에서는 약 95%보다 많은 DVB를 함유하는 DVB를 의미하며, 나머지는 불순물 또는 EVB 같은 다른 화합물이다.

[0026] 다른 실시양태에서, 본 방법은 연산물로서 하나 이상의 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물을 제공할 수 있다. 연산물로서 모노옥사이드 생성물을 생성시키는 경우에는, 정제된 모노옥사이드 생성물이 하나의 실시양태에서는 약 50%보다 높은 순도, 다른 실시양태에서는 약 80%보다 높은 순도, 또 다른 실시양태에서는 약 90%보다 높은 순도를 가질 수 있도록 모노옥사이드를 정제할 수 있다.

[0027] 본 발명의 방법에 사용되는 다이비닐아렌은 예를 들어 다이비닐벤젠, 다이비닐나프탈렌, 다이비닐바이페닐, 다이비닐다이페닐에터 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 다이비닐아렌 반응물로서 다이비닐벤젠을 사용한다. 다이비닐아렌 반응물로서 다이비닐벤젠을 사용하는 실시양태에서, 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드는 다이비닐벤젠 다이옥사이드를 포함한다.

[0028] 전술한 바와 같이, 본 발명에 사용되는 퍼옥시카복스이미드산 반응물은 (i) 미리 제조될 수 있거나, (ii) 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 제조될 수 있거나, 또는 (iii) 상기 (i)과 (ii)의 조합일 수 있다. 본 발명에 유용한 퍼옥시카복스이미드산은 예를 들어 하기 화학식을 갖는 퍼옥시카복스이미드산 반응물을 포함할 수 있다:

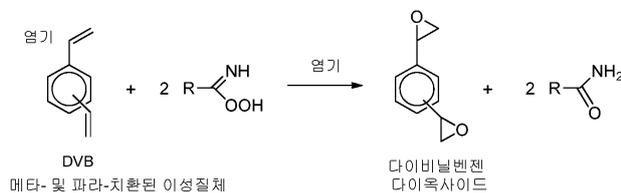


[0030] 사용되는 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제의 상기 구조에서, R은 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소일 수 있거나; 또는 R은 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소일 수 있으며; R은 비-방향족 다중 결합을 갖지 않는다.

[0031] 본 발명에 유용한 퍼옥시카복스이미드산의 예는 퍼옥시프로피온이미드산; 퍼옥시카프론이미드산; 퍼옥시카프린이미드산; 퍼옥시트라이테케인이미드산; 퍼옥시 1- 및 4-메틸사이클로헥세인카복스이미드산; 퍼옥시사이클로헥세인아세트이미드산; 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0032] 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 에폭시화 반응은 하기 반응식 I로 표시될 수 있다:

[반응식 I]



[0034]

[0035] 상기 예, 즉 반응식 I은 하기 화학식을 갖는 퍼옥시카복스이미드산으로 다이비닐벤젠(DVB)을 에폭시화시키는 본 발명의 에폭시화 방법을 도시한다:



[0037] 상기 식에서, R은 상기 정의된 바와 같을 수 있다.

[0038] 전술한 바와 같이, 예를 들면 별도의 독립적인 반응에서 퍼옥시카복스이미드산을 미리 제조하거나 또는 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 제조하는 것과 같은 다양한 방식으로 본 발명의 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를 수득할 수 있다. 별도로 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산을 반응에 성공적으로 사용할 수 있지만, 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를 유리하게는 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 제조한다. 예를 들어 나이트릴을 과산화수소와 반응시킴으로써, 퍼옥시카복스이미드산을 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 제조할 수

있다.

[0039] 본 발명은 에폭시화되어야 하는 다이비닐아렌에 나이트릴 및 과산화수소(H₂O₂)를 첨가하는 동시에 다이비닐아렌 화합물을 에폭시화시켜 생성물로서 다이비닐아렌 다이옥사이드 및 아마이드를 생성시킴으로써, 에폭시화를 수행함에 있어서 동일 반응계 기법을 이용하는데, 약염기성 조건(예를 들어, pH 미터로 측정할 때 약 7 이상의 pH) 하에서 나이트릴 및 H₂O₂로부터 퍼옥시카복스이미드산을 생성시킨다. 약 7 이상의 pH를 유지하기 위하여, 염기를 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.

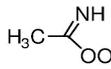
[0040] 동일 반응계에서 퍼옥시카복스이미드산을 제조하는데 사용되는 나이트릴 화합물은 나이트릴기가 과산화수소와 반응할 수 있는 유일한 기인 화합물일 수 있다. 특히 유용한 나이트릴은 하기 화학식을 갖는 것일 수 있다:

[0041] R-C≡N

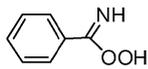
[0042] 상기 식에서, R은 상기 정의된 바와 같을 수 있다.

[0043] 나이트릴기가 방향족 고리에 직접 연결된 나이트릴이 특히 유용한데, 왜냐하면 이들은 포화 나이트릴보다 더욱 활성일 수 있는 퍼옥시카복스이미드산을 생성시켜 더 짧은 시간에 에폭시화를 가능케 함으로써 플랜트 처리능을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있기 때문이다.

[0044] 과산화수소와의 반응시 본 발명의 에폭시화제로서 사용하기 위한 카복스이미드산을 생성시키는데 유리하게 사용될 수 있는, 본 발명에 사용되는 나이트릴의 대표적인 예는, 하기 예중 하나 이상을 포함한다: 화학식



의 퍼옥시아세트이미드산을 생성시키는 아세트나이트릴 같은 지방족 나이트릴; 퍼옥시프로피온이미드산을 생성시키는 프로피오나이트릴; 퍼옥시카프론이미드산을 생성시키는 카프로나이트릴; 퍼옥시카프린이미드산을 생성시키는 카프리나이트릴; 퍼옥시트라이데케인이미드산을 생성시키는 트라이데케인나이트릴; 퍼옥시 1- 및 4-메틸사이클로헥세인카복스이미드산을 생성시키는 1- 및 4-메틸사이클로헥세인나이트릴 같은 지환족 나이트릴; 퍼옥시사이클로헥세인아세트이미드산을 생성시키는 사이클로헥세인나이트릴; 퍼옥시오르토-, 메타- 및 파라-톨루아이드산을 생성시키는 오르토-, 메타- 및 파라-톨루아이드 나이트릴; 화학식



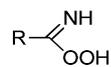
의 퍼옥시벤즈이미드산(이는 에폭시화제로서 특히 활성일 수 있음)을 생성시키는 벤조나이트릴; 또는 이들의 혼합물.

[0045] 시안화수소를 에폭시 화합물과 반응시킴으로써 용이하게 수득되는 베타-하이드록시나이트릴이 본 발명에 사용하기 위한 나이트릴의 다른 유용한 유형일 수 있다. 예를 들어, 과산화수소와의 반응에 의해 퍼옥시베타-하이드록시프로피온이미드산을 생성시키는 베타-하이드록시프로피오나이트릴을 사용할 수 있다.

[0046] 본 발명에 사용하기 위한 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를 제조하는데 모노나이트릴 대신 폴리나이트릴도 사용할 수 있다. 폴리나이트릴은 나이트릴기가 나이트릴 기 사이의 1 내지 18개의 탄소 원자에 의해 분리되는 둘 이상의 나이트릴기를 갖는 임의의 분자로서 정의된다. 예를 들어, 말론나이트릴, 헥사메틸렌 다이사이아나이드, 아디포나이트릴 및 이들의 혼합물 같은 다이나이트릴을 본 발명에 사용할 수 있다. 가용성 폴리아크릴로나이트릴이 본 발명에 유용한 나이트릴의 또 다른 유형일 수 있다.

[0047] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 유용한 나이트릴은 아세트나이트릴, 벤조나이트릴, 프로피오나이트릴 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

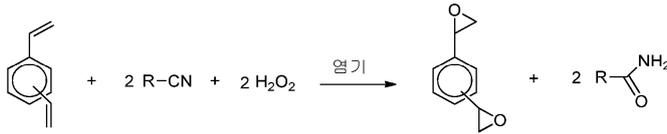
[0048] 특히 유용한 퍼옥시카복스이미드산은 하기 화학식을 갖는 것일 수 있다:



[0049] 상기 식에서, R은 상기 정의된 것과 동일할 수 있다.

[0050] 다른 실시양태에서는, 예를 들어 나이트릴을 과산화수소와 반응시킴으로써 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 퍼옥시카복스이미드산을 생성시키는 경우, 일어나는 본 발명의 방법의 전체 반응은 하기 반응식 II로 표시될 수 있다:

[0052] [반응식 II]



[0053]

[0054] 상기 예, 즉 반응식 II는 다이비닐벤젠(DVB)을 에폭시화시키고 퍼옥시카복스이미드산을 에폭시화동안 동일 반응계에서 생성시키는 본 발명의 방법의 실시양태를 보여준다. 반응식 II에서, R은 상기 정의된 것과 동일할 수 있다.

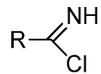
[0055]

전술한 바와 같이, 예컨대 상기 기재된 나이트릴중 임의의 하나 이상 같은 선택된 나이트릴 화합물을 과산화수소와 별도로 반응시킴으로써, 반응 혼합물 중에서 퍼옥시카복스이미드산을 사용하기 전에 상기 퍼옥시카복스이미드산을 제조(미리 제조)할 수 있다. 이어, 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산을 반응 조건하에서 긴밀하게 혼합하면서 에폭시화되어야 하는 다이비닐아렌 화합물에 첨가할 수 있다. 이러한 경우에는 퍼옥시카복스이미드산을 요구되는 염기의 존재하에서 에폭시화시키는데 사용하기 위해 퍼옥시카복스이미드산을 단리할 필요가 없을 수 있다.

[0056]

본 발명의 반응에 사용하기 위한 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제를 제조하는 다른 방법은 예를 들어 하기 구조를 갖는 것과 같은 이미도 산 클로라이드를 염기성 조건하에서 퍼옥사이드와 반응시키는 것일 수 있다:

[0057]



[0058]

한 실시양태에서는, 과산화수소, 예를 들어 수산화나트륨, 과산화나트륨, 과붕산나트륨 등 또는 이들의 혼합물을 단독으로 또는 염기와 함께 사용할 수 있다. 상기 구조에서 R은 상기 정의된 것과 동일할 수 있다.

[0059]

미리 제조되든 동일 반응계에서 생성되든, 그를 사용하여 생성되는 에폭시기 1몰당 1몰 이상의 퍼옥시카복스이미드산을 통상적으로 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 그러나, 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제에 대한 다이비닐아렌 화합물의 상이한 몰비를 사용할 수 있다. 예를 들면, 흔히 다른 반응물의 완벽한 반응을 더 빠른 속도로 촉진하기 위하여 반응물중 하나를 화학량론적 과량으로 사용하는 것이 유리하다. 본 발명의 성분인 다이비닐아렌은 2개의 에틸렌형 이중 결합을 함유한다. 일반적으로, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 퍼옥시카복스이미드산 에폭시화제 약 0.25몰 내지 약 4몰의 비를 이용할 수 있다. 본 발명의 방법의 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 퍼옥시카복스이미드산 약 0.75몰 내지 약 2몰의 비를 이용할 수 있으며; 또 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 퍼옥시카복스이미드산 약 0.95몰 내지 약 1.30몰의 비를 이용할 수 있다.

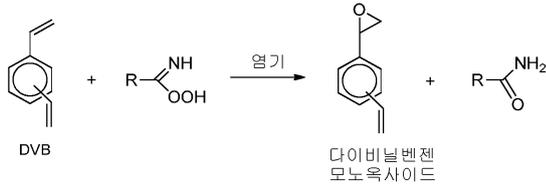
[0060]

다른 실시양태에서는, 퍼옥시카복스이미드산이 나이트릴 및 과산화수소로부터 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 생성되는 경우, 일반적으로 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 0.25몰 내지 약 4몰의 비를 이용할 수 있다. 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 0.75몰 내지 약 2몰의 비를 이용할 수 있으며; 또 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 1.0몰 내지 약 2.0몰의 비를 이용할 수 있고; 또 다른 실시양태에서는, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 1.05몰 내지 약 1.30몰의 비를 이용할 수 있다.

[0061]

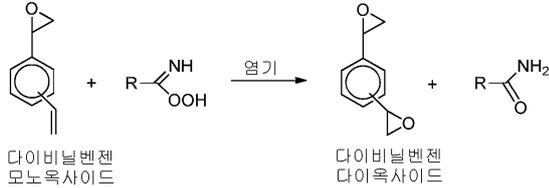
에틸렌형 이중 결합 1몰당 상기 언급된 비의 과산화수소를 이용하는 한 가지 이점을 예시하기 위하여, 퍼옥시카복스이미드산으로 예컨대 DVB의 에틸렌형 이중 결합을 둘 다 연속적으로 에폭시화시킴이 하기 반응식 III 및 IV로서 도시될 수 있으며; 상기 연속적인 에폭시화는 본 발명의 방법의 한 실시양태를 나타낸다:

[0062] [반응식 III]



[0063]

[0064] [반응식 IV]



[0065]

[0066] 반응식 III 및 IV에 의해 예시되는 상기 연속적인 에폭시화의 예에서는 다이비닐벤젠(DVB)을 퍼옥시카복시미드산과 반응시켜 다이비닐벤젠 모노옥사이드 및 아마이드를 형성한(반응식 III) 다음, 상기 모노옥사이드를 퍼옥시카복시미드산과 추가로 반응시켜 다이비닐벤젠 다이옥사이드 및 아마이드를 생성시킨다(반응식 IV). 반응식 III 및 IV의 상기 화학적 구조에서, R은 상기 정의된 바와 같을 수 있다.

[0067] 에틸렌형 이중 결합의 에폭사이드기로의 고도의 반응이 수득되지 않는 경우에는, 상당량의 다이비닐아렌 및/또는 다이비닐아렌 모노옥사이드가 반응 생성물에 잔류할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 과산화수소 대 에틸렌형 이중 결합의 상기 언급된 비는 유리하게는 목적하는 다이비닐아렌 다이옥사이드로의 고도의 반응을 가능케 할 수 있다.

[0068] 퍼옥시카복시미드산이 (1) 동일 반응계에서 제조되는지 또는 (2) 미리 제조되는지의 여부와 관계없이, 과산화수소에 대해 몰 과량의 에틸렌형 이중 결합이 사용되면, 다량의 다이비닐아렌 출발 물질과 다이비닐아렌 모노옥사이드가 에폭시화 반응 후에 잔류할 수 있으며; 다이비닐아렌 다이옥사이드의 순수한 생성물을 수득하기 위하여 상당량의 다이비닐아렌과 다이비닐아렌 모노옥사이드를 다이비닐아렌 다이옥사이드로부터 분리할 필요가 있을 수 있다. 따라서, 과도하게 과량의 과산화수소를 사용하지 않으면서 에틸렌형 이중 결합의 에폭사이드기로의 높은 전환률을 수득하기 위하여, 본 발명의 방법에서 에틸렌형 이중 결합에 대해 약간 몰 과량의 과산화수소를 사용하여 에틸렌형 이중 결합의 에폭사이드기로의 높은 전환률 및 과산화수소의 최소한의 사용이라는 두 목적하는 실시양태를 달성할 수 있도록 하는 것이 유리할 수 있다.

[0069] 본 발명의 실시양태는 예를 들어 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 1.0몰 내지 약 2.0몰의 비, 더욱 바람직하게는 에틸렌형 이중 결합 1몰당 과산화수소 약 1.05몰 내지 약 1.30몰의 비를 사용하는, 미리 제조되거나 동일 반응계에서 제조되는 퍼옥시카복시미드산을 사용하여 다이비닐아렌을 에폭시화시키는 방법을 포함하며, 이 때 반응은 본 발명의 방법에 대해 본원에 기재되는 조건에서 수행된다.

[0070] 본 발명의 방법은 유리하게는 하기 결과중 하나 이상, 바람직하게는 모두를 제공한다:

[0071] (1) 부하된(charged) 다이비닐아렌의 전환률은 하나의 실시양태에서는 약 80%보다 큰 전환률; 다른 실시양태에서는 약 90%보다 큰 전환률; 또 다른 실시양태에서는 약 98%보다 큰 전환률; 또 다른 실시양태에서는 부하된 다이비닐아렌의 약 99%보다 큰 전환률을 포함할 수 있다. 본 방법의 목적은 부하된 다이비닐아렌의 100% 전환률을 수득하는 것이고; 통상적으로 부하된 다이비닐아렌의 전환률은 하나의 실시양태에서 약 80% 내지 약 100% 전환률일 수 있고; 또 다른 실시양태에서는 약 90% 내지 약 100% 전환률일 수 있으며; 또 다른 실시양태에서는 약 98% 내지 약 100% 전환률일 수 있고; 또 다른 실시양태에서는 약 99% 내지 약 100% 전환률일 수 있다.

[0072] (2) 부하된 다이비닐아렌에 기초한 중간 다이비닐아렌 모노옥사이드의 % 수율은 하나의 실시양태에서 약 50% 미만; 다른 실시양태에서 약 20% 미만; 또 다른 실시양태에서 약 10% 미만; 또 다른 실시양태에서는 약 5% 미만을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 모노옥사이드의 % 수율은 하나의 실시양태에서 약 0.1% 내지 약 50; 다른 실시양태에서는 약 0.1% 내지 약 20%; 또 다른 실시양태에서 약 0.1% 내지 약 10%; 또 다른 실시양태에서는 약 0.1% 내지 약 5%; 또 다른 실시양태에서는 약 0.1% 내지 약 2%를 포함할 수 있다.

- [0073] (3) 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 % 수율은 하나의 실시양태에서 약 50%보다 큰 수율; 다른 실시양태에서는 약 60%보다 큰 수율; 또 다른 실시양태에서 약 70%보다 큰 수율; 또 다른 실시양태에서는 약 80%보다 큰 수율을 포함할 수 있다. 본 방법의 목적은 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 100% 수율을 수득하는 것이며, 통상적으로 다이비닐아렌에 기초한 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 % 수율은 다이비닐아렌 다이옥사이드의 약 50% 내지 약 100% 수율; 또 다른 실시양태에서는 약 60% 내지 약 100%; 다른 실시양태에서는 약 70% 내지 약 100%; 또 다른 실시양태에서는 약 80% 내지 약 100%를 포함할 수 있다.
- [0074] (4) 부하된 과산화수소에 기초한 에폭사이드기의 % 수율은 하나의 실시양태에서 약 50%보다 큰 에폭사이드기 수율; 다른 실시양태에서 약 60%보다 큰 수율; 다른 실시양태에서 약 70%보다 큰 에폭사이드기 수율; 또 다른 실시양태에서 약 90%보다 큰 수율을 포함할 수 있다. 본 방법의 목적은 부하된 과산화수소에 기초하여 100%의 에폭사이드기 수율을 수득하는 것이며, 통상적으로 에폭사이드기의 % 수율은 약 50% 내지 약 100% 수율; 다른 실시양태에서는 약 60% 내지 약 100%; 다른 실시양태에서는 약 70% 내지 약 100%; 또 다른 실시양태에서는 약 90% 내지 약 100% 수율을 포함할 수 있다.
- [0075] 퍼옥시카복스이미드산이 나이트릴로부터 반응 혼합물 중에서 동일 반응계에서 생성되는 실시양태에서는, 통상적으로 하나의 실시양태에서 약 0.5:1 내지 약 4:1의 나이트릴 대 과산화수소의 몰비를 사용할 수 있고; 다른 실시양태에서는 약 1:1 내지 약 3:1의 나이트릴 대 과산화수소의 비를 사용할 수 있으며; 또 다른 실시양태에서는 약 1.2:1 내지 약 2.5:1의 비를 사용할 수 있다. 이러한 경우, 다이비닐아렌의 에틸렌형 이중 결합에 대한 과산화수소의 범위는 본 발명의 방법에 대해 상기 기재된 범위일 수 있다. 과산화수소와의 반응에 의해 에폭시화제를 동일 반응계에서 형성시키기 위해 폴리나이트릴을 사용하는 경우에는, 출발 나이트릴 1몰당 나이트릴기의 수를 고려한 몰비를 사용해야 한다.
- [0076] 용매를 사용하여 액상에서 반응을 바람직하게 수행할 수 있으며, 이 때 용매는 물 및/또는 반응물에 적합한 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 예를 들면, 과산화수소 및/또는 염기성 화합물의 수용액을 본 발명에 사용할 수 있다. 물에서 낮은 용해도를 갖는 다이비닐아렌 화합물을 에폭시화시키고/시키거나 실질적으로 비수용성인 퍼옥시카복스이미드산을 사용하는 경우에는, 반응용 유기 용매가 물 대신에 또는 물과 함께 유용할 수 있다. 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 아이소부틸 알콜, 3급-부틸 알콜 또는 이들의 혼합물을 비롯한 알콜, 특히 수용성 알콜이 유용한 용매일 수 있다. 다가 알콜, 예를 들어 에틸렌 글라이콜, 2-메틸-2,4-펜테인다이올 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 예컨대 톨루엔, 벤젠, 자일렌 등을 비롯한 방향족 탄화수소 용매; 펜테인, 헥세인, 사이클로헥세인 등을 비롯한 지방족 탄화수소 용매; 또는 이들의 혼합물 같은 탄화수소 용매를 본 발명에 사용할 수 있다. 케톤, 에터, 염소화된 용매, 에스터 또는 이들의 혼합물 같은 다른 비-산성 용매를 본 발명에 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 방법에 유용한 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 4-메틸-2-펜탄온, 사이클로헥산온, 다이아세톤 알콜, 다이메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노아세테이트, 에틸 아세테이트, 다이옥세인, 메틸렌 클로라이드, 클로로폼 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 중합가능한 에틸렌형 결합을 갖지 않는 용매도 본 발명의 방법에 사용할 수 있다.
- [0077] 하나의 바람직한 실시양태에서, 반응 용매는 예를 들어 메탄올, 아이소프로판올, 다이에틸 에터, 벤젠, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 4-메틸-2-펜탄온, 1-메톡시-2-프로판올 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0078] 일반적으로, 소정량의 액체 유기 용매를 사용하여 반응을 수행하는 경우, 유기 용매 대 다이비닐아렌의 중량비는 하나의 실시양태에서 약 20 미만, 다른 실시양태에서 약 10 미만, 또 다른 실시양태에서 약 5 미만일 수 있다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 유기 용매 대 다이비닐아렌의 중량비는 약 0.1 내지 약 20, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 다른 실시양태는 예를 들어 본 발명의 조성물을 위한 반응물로서의 또한 반응 용매로서의 상기 나이트릴의 용도를 포함한다. 이 경우, 필요한 반응 및 용매로서 작용하는 나이트릴의 작용성 둘 다를 제공하기 위하여 과량의 나이트릴을 사용할 수 있는데, 이 때 과량의 나이트릴은 상기 논의된 중량비 범위에 속한다.
- [0080] 반응 혼합물은 단일 상 또는 다중 상일 수 있다. 즉, 반응 혼합물은 하나의 균질 상을 포함할 수 있거나, 또는 반응 혼합물은 하나보다 많은 액상 및/또는 고상을 포함할 수 있다.
- [0081] 반응 혼합물의 pH를 약 7 이상의 pH에서 유지시키기 위하여, 유기 또는 무기 염기성 화합물을 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 염기성 화합물이 반응 혼합물의 요구되는 pH를 유지할 수 있다면, 실질적으로 가용성인 염기성 화합물 및 실질적으로 불용성인 염기성 화합물 둘 다를 본 발명에 효과적으로 사용할 수 있다. 염기성 무기 화합물을 저렴한 가격으로 용이하게 구입할 수 있기 때문에, 염기성 무기 화합물이 통상 유리할 수 있다.

- [0082] 본 발명에 유용한 적합한 염기성 화합물은 예를 들어 무기 수산화물(이의 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등과 같은 알칼리금속 수산화물 및 알칼리토금속 수산화물일 수 있음); 상응하는 알칼리금속 산화물 및 알칼리토금속 산화물, 예를 들어 산화나트륨, 산화칼슘, 산화마그네슘 등 또는 이들의 혼합물; 및 수용성 카보네이트, 바이카보네이트, 포스페이트 등 또는 이들의 혼합물 같은 염기성 염(이의 예는 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 인산삼칼륨 등 또는 이들의 혼합물일 수 있음)을 포함한다.
- [0083] 하나의 바람직한 실시양태에서, 염기성 화합물은 하이드록사이드, 바이카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 염기성 화합물은 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 중탄산염 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 염기성 화합물은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0084] 본 발명에 사용되는 유기 염기성 화합물은 일반적으로 무기 염기보다 더 높은 이들의 비용 때문에 덜 바람직할 수 있다. 그러나, 유기 염기도 여전히 본 발명에 유용할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 유기 염기성 화합물은 예컨대 석탄산칼륨, 석탄산칼슘, 소듐 메타-메틸 페녹사이드, 소듐 나프톡사이드 같은 페놀의 염; 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민 같은 아민, 및 트라이에틸아민, 트라이-n-프로필아민, 트라이-n-뷰틸아민 등과 같은 고급 유사체; 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0085] 임의의 수용성 염기성 화합물의 수용액을 조성물에 사용할 수 있으며, 통상 하나의 실시양태에서 약 0.1중량% 내지 약 50중량%; 다른 실시양태에서 약 1중량% 내지 약 40중량%; 또 다른 실시양태에서 약 4중량% 내지 약 10중량%일 수 있다.
- [0086] 일부 실시양태에서는, 염기성 화합물의 불용성 형태를 사용하는데 작업상의 이점이 있을 수 있다. 예를 들어, 음이온 교환 수지, 특히 아민 또는 4급 암모늄 염기 수지는 본 발명의 방법에 사용하기 위한 불용성 염기의 특히 편리한 형태일 수 있다. 이들 적합한 염기 수지의 예는 예컨대 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 2,591,573 호에 기재되어 있는 클로로메틸화된 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체의 아민화 생성물; 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 2,388,235 호의 방법에 의해 제조되는 수지; 음이온 수지; 및 약염기 이온 교환 수지 등, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 염기 수지를 자유 염기 형태로 또는 염, 예컨대 강염기 수지의 카보네이트 염의 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 유용한 불용성 염기성 화합물의 다른 부류는 예를 들어 중간 층에 음이온성 화합물을 갖고 양전하를 갖는 브루사이트(Brucite)-유사 층을 갖는 합성 음이온성 점토인 하이드로탈사이트, 예를 들어 본원에 참고로 인용되는 카네다(K. Kaneda) 등의 문헌[*Chem. Commun.*, 1998, pp. 295-296]에 기재되어 있고 상기 문헌에 인용된 참조문헌에 의해 제조되는 하이드로탈사이트 $Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$ 를 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 반응의 속도는 pH 의존성이고, 신속한 반응을 촉진하기 위하여 약 7 이상, 다른 실시양태에서는 약 9보다 큰 pH가 요구될 수 있다. 일반적으로, 반응 혼합물의 pH는 약 7보다 크고 약 12 이하인 pH를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서는, 염기성 화합물을 사용하여 반응 혼합물의 pH를 약 9 내지 약 11.5에서 유지시킨다. 다른 실시양태에서는, 반응 혼합물의 pH를 약 9 내지 약 10.5의 범위에서 유지시키도록 염기성 화합물의 첨가를 제어하는 경우 유리한 결과를 수득할 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 반응의 pH를 약 9.5 내지 약 10.5의 범위에서 유지시킬 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 반응의 pH를 약 9.5 내지 약 10.1의 범위에서 유지한다. 본원에서 일컬어지는 용어 "pH"는 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)에서 수득되는 표준 pH 7 및 pH 10 완충액을 사용하여 조정될 수 있는, 써모사이언티픽(Thermoscientific) #8272BN pH 프로브가 장치된 pH 미터에 의해 반응 온도에서 반응 용액 중에서 측정되는 pH를 의미한다. 하나 이상의 일정한 첨가 속도 또는 간헐적인 첨가를 갖는 염기성 화합물의 첨가 프로파일을 다른 pH 제어 시스템으로서 이용할 수 있다. 염기성 화합물은 예컨대 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다.
- [0088] pH 제어를 이용하든 또는 NaOH 첨가 프로파일을 이용하든, 첨가되는 총 NaOH는 통상 하나의 실시양태에서는 첨가되는 총 과산화수소 1몰당 NaOH 약 0.01몰 내지 약 0.15몰이고; 다른 실시양태에서는 첨가되는 총 과산화수소 1몰당 NaOH 약 0.02몰 내지 약 0.10몰이며; 또 다른 실시양태에서는 첨가되는 총 과산화수소 1몰당 NaOH 약 0.04몰 내지 약 0.08몰이다.
- [0089] 본 발명의 반응 공정의 반응 온도는 사용되는 특정 나이트릴 및 염기성 화합물 같은 인자에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 반응 온도는 약 20°C 내지 약 100°C로 유지될 수 있다. 약 0°C 내지 대략 작업 압력에서 혼합물의 비점의 온도를 이용할 수 있으나, 통상 약 20°C 내지 약 100°C 정도, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 60°C, 더욱 바람직하게는 약 40°C 내지 약 50°C의 온도를 이용할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법의 반응

온도가 높을수록 높은 올레핀 전환률을 수득하는데 필요한 반응 시간이 더 짧아진다. 예를 들면, 약 20℃에서는 약 24시간의 반응 온도를 이용할 수 있는 한편, 약 6시간 미만의 반응 시간이 바람직한 경우에는 반응 온도를 약 50℃로 높일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 하나 이상의 반응물 또는 용매의 비점보다 높은 온도에서 작업하는 경우, 반응물을 적어도 부분적으로는 액상으로 유지하기에 충분한 압력하에서 작업하는 것이 바람직할 수 있다.

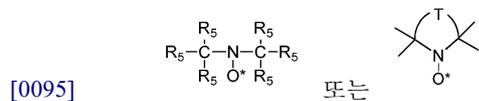
[0090] 상이한 실시양태에서는, 임의적으로는 진공을 가함으로써 대기압 미만의 압력에서 반응 혼합물의 저 비등 성분의 비점에서 작업함으로써 본 발명의 방법의 반응 온도를 제어할 수 있는데, 이 경우에는 저 비등 성분(들)의 비등에 의해 생성되는 증기의 적어도 일부를 응축시킨 다음 임의적으로는 응축된 증기를 반응 혼합물로 재순환시킨다.

[0091] 자유 라디칼 중합되기 쉬울 수 있는 다이비닐아렌의 에폭시화의 경우에는, 약 70℃ 미만의 온도를 통상적으로 사용하여 에틸렌형 이중 결합의 바람직하지 못한 중합을 피할 수 있으나, 다른 실시양태에서는 약 60℃ 미만의 온도가 더욱 바람직할 수 있다.

[0092] 예컨대 자유 라디칼 중합 억제제를 비롯한 다수의 첨가제를 본 발명의 일부로서 임의적으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 자유 라디칼 중합 억제제를 예컨대 반응 단계, 회수 단계 및/또는 정제 단계를 비롯한 본 발명의 방법의 임의의 단계에 첨가할 수 있다. 억제제는 페놀; 하이드로퀴논; 퀴논; 방향족 나이트로 화합물, 나이트로페놀, 아민; 나이트로소 화합물; 나이트록사이드; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0093] 본 발명에 사용될 수 있는 자유 라디칼 중합 억제제는 예를 들어 4-메톡시 페놀, 4-3급-뷰틸카테콜 또는 2,6-다이-3급-뷰틸-4-메틸페놀 같은 페놀; 1,4-다이하이드록시벤젠 또는 3,5-다이-3급-뷰틸벤젠-1,2-다이올 같은 하이드로퀴논; 1,4-벤조퀴논 또는 나프탈렌-1,2-다이온 같은 퀴논; 1,3-다이나이트로벤젠 또는 1,4-다이나이트로벤젠 같은 방향족 나이트로 화합물; 2-(2급-뷰틸)-4,6-다이나이트로페놀, 4-메틸-2-나이트로페놀 또는 4-메틸-2,6-다이나이트로페놀 같은 나이트로페놀; 페노티아진, N¹-페닐-N⁴-프로필벤젠-1,4-다이아민, N-(1,4-다이메틸펜틸)-N'-페닐-p-페닐렌다이아민, N,N-다이에틸하이드록실아민 또는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 같은 아민; N-나이트로소페닐하이드록실아민 암모늄 염 같은 나이트로소 화합물; (아래 본원에 상세하게 기재되는) 나이트록사이드 화합물; 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0094] 나이트록사이드 화합물은 본 발명에 특히 유용한 자유 라디칼 중합 억제제의 부류이다. 본원에 사용되는 용어 "나이트록사이드"는 당 업계에서 흔히 사용되는 용어 "아미녹실", "나이트록실" 또는 "장애 아민 나이트록실 라디칼"과 동의어이다. 일반적으로 나이트록사이드는 하나 이상의 NO^{*} 기를 갖는 화합물이며, 이 때 * 표시는 쌍을 이루지 않은 전자를 나타내고, 질소 원자는 수소 원자가 부착되지 않은 2개의 탄소 원자에 결합된다. 본 발명에 유용한 나이트록사이드 화합물은 하기 구조를 갖는다:



[0096] 상기 식에서, 각각의 R₅는 개별적으로 탄소 원자 1 내지 18개의 알킬기이고, T는 5 또는 6원 고리를 형성하는데 요구되는 기이다.

[0097] 연결기에 의해 T 잔기를 통해 상기 두 고리 구조를 연결함으로써 둘 이상의 나이트록실기가 동일한 분자에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 나이트록사이드는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0098] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(당 업계에서는 TEMPO로도 일컬어짐),

[0099] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올(당 업계에서는 4-하이드록시 TEMPO로도 일컬어짐),

[0100] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온,

[0101] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-프로폭시피페리딘,

[0102] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-뷰톡시피페리딘,

[0103] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-알릴옥시-피페리딘,

[0104] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리딘,

- [0105] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-(N-부틸폼아미도)피페리딘,
- [0106] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-메톡시에톡시아세톡시)피페리딘,
- [0107] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트,
- [0108] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트,
- [0109] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 뷰티레이트,
- [0110] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트,
- [0111] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타노에이트,
- [0112] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 라우레이트,
- [0113] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트,
- [0114] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 4-3급-부틸벤조에이트,
- [0115] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 석신에이트,
- [0116] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디페이트,
- [0117] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트,
- [0118] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) n-부틸말론에이트,
- [0119] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 프탈레이트,
- [0120] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아이소프탈레이트,
- [0121] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 테레프탈레이트,
- [0122] 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 헥사하이드로테레프탈레이트,
- [0123] N,N'-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디프아마이드,
- [0124] N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 카프로락탐,
- [0125] N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-도데실석신이미드,
- [0126] 2,4,6-트리스-[N-부틸-N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)]-s-트리아진,
- [0127] 4,4'-에틸렌비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페라진-3-온),
- [0128] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2,3-다이하이드록시프로폭시)피페리딘,
- [0129] 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-하이드록시-4-옥사펜톡시)피페리딘, 및
- [0130] 다이-3급-부틸 나이트록실.
- [0131] 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 유용한 나이트록사이드는 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-부톡시피페리딘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0132] 상기 기재된 동일한 부류(예컨대, 나이트록사이드)로부터의 억제제의 조합을 사용할 수 있거나; 또는 상기 상이한 부류로부터의 억제제의 조합을 사용할 수 있는데, 예를 들어 페놀계 억제제를 나이트록사이드와 함께 사용할 수 있다. 한 실시양태에서는, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트 또는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올과 4-3급-부틸카테콜의 조합을 사용하여, DVBD0 같은 다이비닐아렌 다이옥사이드를 제조하기 위한 반응에서 자유 라디칼 중합을 억제한다.
- [0133] 반응 단계에 도입되는 자유 라디칼 중합 억제제는 다양한 형태로(예를 들어, 순수한 형태의 또는 용매에 용해된 용액으로서의 억제제), 또한 다양한 첨가 방법으로(예컨대, 한꺼번에 모두, 연속적으로 또는 간헐적으로) 첨가될 수 있다. 본 발명에 유용한 억제제의 농도는 예를 들어 반응에 첨가되는 총 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.01중량% 내지 약 5중량%일 수 있다. 바람직하게는, 다른 실시양태에서, 억제제의 농도는 반응에 첨가되는 총 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.1중량% 내지 약 2.0중량%일 수 있다.

- [0134] 억제제를 반응 개시시(가열하기 전)에 모두, 간헐적으로(예를 들어, 매 30분마다) 또는 연속적으로 첨가할 수 있다. 첨가 방법의 조합을 이용할 수 있는데, 예를 들면 전체 억제제중 일부는 반응 개시시에 첨가할 수 있고 억제제중 나머지는 반응 동안 연속적으로 첨가할 수 있다. 억제제를 간헐적으로 또는 연속적으로 첨가하는 경우, 시간당 첨가되는 총 억제제의 양은 선형이거나 선형이 아닐 수 있다. 연속적인 억제제 첨가가 이용되는 경우, 일정 기간동안, 특히 반응이 종결되어 갈 때 첨가를 중단할 수 있는데, 이는 목적하는 생성물의 수율을 희생시키지 않으면서도 더 높은 억제제 사용 효율을 제공할 수 있다.
- [0135] 자유 라디칼 중합 억제제를 그의 순수한 형태로 또는 적합한 용매중 용액으로서 도입할 수 있다. 억제제와 함께 사용되는 용매는 예컨대 상기 기재되는 동일한 반응 용매중 임의의 하나 이상일 수 있다. 예를 들면, 예컨대 물, 메탄올, 아세트나이트릴, 알킬 비닐아렌 모노옥사이드(예컨대, 에틸 비닐 벤젠 모노옥사이드), 다이비닐아렌(예컨대, 다이비닐벤젠), 다이비닐아렌 모노옥사이드(예컨대, 다이비닐벤젠 모노옥사이드), 다이비닐아렌 다이옥사이드(예컨대, 다이비닐벤젠 다이옥사이드), 또는 이들의 혼합물을 비롯한 임의의 적합한 용매중에서의 용액으로서 억제제를 도입할 수 있다. 한 실시양태에서, 억제제는 예를 들어 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올일 수 있고, 반응 단계 동안 물중 20% 용액으로서 도입될 수 있다.
- [0136] 하나의 바람직한 실시양태에서, 반응 혼합물에 첨가되는 자유 라디칼 중합 억제제의 총량은 반응에 첨가되는 전체 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.01중량% 내지 약 5.0중량%를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 반응 혼합물에 첨가되는 자유 라디칼 중합 억제제의 총량은 반응에 첨가되는 전체 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.1중량% 내지 약 2.0중량%일 수 있다. 자유 라디칼 중합 억제제를 한꺼번에 모두, 간헐적으로, 연속적으로, 또는 첨가 방법의 조합을 이용하여 반응 혼합물에 첨가할 수 있으며, 이 때 억제제는 그의 순수한 형태로 또는 적합한 용매 중에서 첨가될 수 있다.
- [0137] 하나의 바람직한 실시양태에서, 자유 라디칼 중합 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 또는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 치환된 형태를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 자유 라디칼 중합 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-뷰톡시피페리딘; 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트; 4-3급-뷰틸카테콜; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 자유 라디칼 중합 억제제는 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트를 포함할 수 있으며, 이는 예를 들어 반응에 첨가되는 전체 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.1중량% 내지 약 2.0중량%의 반응 혼합물에 첨가되는 총량으로 반응 과정에 걸쳐 간헐적으로 또는 연속적으로 첨가될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 자유 라디칼 중합 억제제는 예컨대 반응에 첨가되는 전체 다이비닐아렌에 기초하여 약 0.1중량% 내지 약 2.0중량%의 반응 혼합물에 첨가되는 총량으로 반응 과정에 걸쳐 간헐적으로 또는 연속적으로 첨가될 수 있는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올을 포함할 수 있다.
- [0138] 다른 실시양태에서, 본 발명의 방법은 임의적으로는 자유 라디칼 억제제를 단독으로 또는 산소-함유 기체와 함께 사용할 수 있거나; 또는 본 방법은 산소-함유 기체를 단독으로 사용할 수 있다. 일반적으로, 산소-함유 기체는 산소-질소 기체 혼합물일 수 있다. 한 실시양태에서, 산소-질소 기체 혼합물은 산소 약 21% 이하를 포함할 수 있고, 나머지는 질소이다. 다른 실시양태에서, 산소-함유 기체는 약 10% 이하의 산소를 포함하는(나머지는 질소임) 산소-질소 기체 혼합물일 수 있다. 통상적으로, 기체 혼합물의 유량은 1분당 총 반응기 부피의 약 0.01 내지 약 1.0배를 포함할 수 있다.
- [0139] 한 실시양태에서는, 활성을 위해 산소를 필요로 할 수 있는 자유 라디칼 억제제를 사용함과 관련하여, 공정의 기상이 약 21% 이하의 산소를 또한 포함할 수 있으며, 나머지는 질소를 포함한다. 다른 실시양태에서, 기체의 산소 함량은 통상 약 21% 이하, 바람직하게는 약 10% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5% 이하일 수 있으며, 나머지는 질소 또는 임의적으로는 다른 불활성 기체 또는 불활성 기체의 혼합물이다.
- [0140] 다른 실시양태에서는, 액상 내로의 산소 흡수를 향상시키기 위하여 액상 전체에 걸친 기체의 분산을 돕기 위하여 임의적으로 교반하면서, 공정의 액상 내로 산소-함유 기체를 직접 도입할 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서는, 약 5%의 산소를 갖고 나머지는 질소인 기체 조성물을 액상 내로 직접 반응 내로 연속적으로 도입할 수 있다. 기체의 유량은 1분당 약 (0.01×반응기 총 부피) 내지 1분당 약 (1.0×반응기 총 부피)일 수 있다. 다른 더욱 바람직한 실시양태에서, 유량은 1분당 약 (0.05×반응기 총 부피) 내지 1분당 약 (0.5×반응기 총 부피)일 수 있다.
- [0141] 물을 통상적으로는 초기 반응 혼합물의 중량에 대해 약 1중량% 내지 약 8중량%의 양으로 초기 반응 혼합물(과산화수소 또는 미리 제조된 퍼옥시카복스이미드산을 첨가하기 전)에 임의적으로 첨가할 수 있다.

- [0142] 알칼리 포스페이트 같은 완충체를 또한 염기성 화합물과 함께 반응 혼합물에 임의적으로 첨가할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 알칼리 포스페이트는 예를 들어 인산이수소나트륨(NaH_2PO_4); 인산이수소칼륨(KH_2PO_4); 무수 형태 또는 수화된 형태의 인산수소이 나트륨(Na_2HPO_4), 예를 들어 12수화물인 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 인산수소이칼륨(K_2HPO_4); 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0143] 에틸렌다이아민테트라아세트산 또는 그의 이알칼리 염(예컨대, 이나트륨) 같은 킬레이트화제를 과산화수소의 중량에 대해 약 0.01중량% 내지 약 1중량%의 양으로 초기 반응 혼합물에 임의적으로 첨가할 수 있다.
- [0144] 예를 들어 회분식 공정, 반회분식 공정, 연속식 공정, 또는 이들의 조합을 비롯한 다양한 방식으로 본 발명의 반응을 수행할 수 있다. 본 발명에서는 회분식, 간헐적 또는 연속식 반응 방법을 이용할 수 있으며; 임의의 편리한 순서대로 반응물을 반응 혼합물 내로 도입할 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서는, (i) 회분식으로; 또는 (ii) 연속식으로 반응을 수행할 수 있다. 퍼옥시카복시미드산 에폭시화제의 동일 반응계에서의 형성 절차를 이용하는 경우 회분식 반응의 한 유리한 방법은 과산화수소를 반응 혼합물에 첨가함을 포함하며, 예를 들어 유리하게는 약 30% 내지 약 75% 농도의 시판중인 과산화수소 수용액을 본 발명에 따른 범위 내의 초기 pH를 제공하기에 충분한 염기를 함유하는 용매중 에폭시화되는 다이비닐아렌 화합물 및 유기 나이트릴의 교반되는 혼합물에 첨가함을 포함한다. 바람직하게는, 목적하는 반응 온도를 유지하기 위해 과산화수소 공급 속도를 제어 하면서 반응 혼합물을 냉각시킬 수 있다. 혼합물의 pH를 본 발명에 따른 범위 내로 유지하는데 필요한만큼의 추가적인 염기를 또한 반응 혼합물에 공급할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 전체 양의 염기성 화합물을 이 작업 방법의 반응 개시시에 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 예를 들면, 중탄산나트륨, 페녹시화칼륨, 아세트산나트륨 등 또는 이들의 혼합물 같은 염기성 작용 염을, 이러한 방식으로 반응의 목적하는 pH를 유지하는데 사용할 수 있다.
- [0145] 다르게는, 온도 제어 수단이 제공되는 교반식 반응기, 적합하게는 오토클레이브에, 앞서 표시된 유형의 적합한 용매 및 미리 제조된 퍼옥시카복시미드산을 바람직하게는 적합한 염기와 함께 넣음으로써, 반응을 수행할 수 있다. 이어, 에폭시화되어야 하는 다이비닐아렌 화합물을, 반응기 충전이 종결될 때까지 반응 혼합물의 pH를 바람직한 범위 내로 유지하는데 필요한만큼의 추가적인 염기성 화합물과 함께 또는 없이 반응기에 공급할 수 있다. 상기 어느 첨가 순서에서나, 임의적으로는 pH를 바람직한 범위 내에서 유지하기 위해 첨가되는 추가적인 염기성 화합물과 함께, 목적하는 반응 정도를 촉진하기 위하여 모든 반응물을 첨가한 후 소정 기간동안 반응 온도에서 반응 혼합물을 지속적으로 교반하는 것이 통상적으로 바람직할 수 있다.
- [0146] 전문한 유형의 장치에서 연속적으로, 예를 들면 상기 기재된 초기 충전물을 부분적으로 반응시킨 후, 반응기로부터 다이비닐아렌 다이옥사이드를 함유하는 반응된 혼합물을 연속적으로 또는 간헐적으로 빼내면서, 바람직한 양의 염기를 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가하면서 다이비닐아렌 화합물, 과산화수소 및 유기 나이트릴을 별도로 반응기에 연속적으로 첨가함으로써, 본 발명의 방법을 수행할 수 있다. 직렬 또는 병렬인 외부 교환기가 있거나 또는 없는, 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR), 압출류 반응기(PFR), 루프 반응기 또는 이들의 조합을 이용함으로써, 동일한 유리한 결과를 수득할 수 있다. 펌프를 사용하여 반응기를 통해 반응 혼합물을 연속적인 스트림으로서 순환시킬 수 있는데, 이들 연속적인 스트림에는 반응기로부터 생성물-함유 혼합물을 제거하기 전에 실질적인 반응이 달성될 수 있도록 반응 혼합물의 회수 지점으로부터 충분히 분리된 별도의 지점에서, 에폭시화되는 다이비닐아렌 화합물, 과산화수소, 나이트릴 및 염기성 화합물을 연속적으로 공급할 수 있다.
- [0147] 다르게는, 적절한 온도가 유지될 수 있는 관상 또는 다른 적합한 형태의 반응기를 통한 반응 혼합물의 유동 경로를 따라 이격된 지점에서 다이비닐아렌 화합물을 공급할 수 있다. 외부 냉각 또는 혼합물의 휘발성 성분, 예를 들어 뷰테인 또는 아이소펜테인 같은 액화된 기상 탄화수소(이는 또한 적어도 부분적으로는 반응물의 용매 및/또는 희석제로서의 역할을 할 수 있음)의 증발에 의해 온도를 제어할 수 있으며, 이 휘발성 성분이 목적하는 반응 온도에서 증발되도록 시스템의 압력을 조절한다. 이미 기재된 방법의 변형에서와 같이, 사용되는 과산화수소 용액 및/또는 염기의 용액을 에폭시화되는 다이비닐아렌 화합물이 공급되는 지점 사이의 중간 지점에서 반응 혼합물의 스트림 내로 바람직하게는 별도로 공급할 수 있다. 이러한 작업 방법중 어느 방법에서나, 과산화수소 및 나이트릴 공급물 대신 미리 제조된 퍼옥시카복시미드산을 사용할 수 있다. 유리하게는, 바람직하게는 앞서 기재된 바와 같이 에폭시화가 바람직하게 수행되는 알칼리 pH에서 퍼옥시카복시미드산 에폭시화제를 그가 제조되는 조질 반응 혼합물로서 공급할 수 있다.
- [0148] 본 발명의 방법에 의해 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드를, 이들 화합물의 반응성, 특히 에폭사이드 고리가 수성 매질 중에서 수화 또는 가알콜 분해되는 경향을 고려하여, 임의의 적합한 방식으로, 중성 조건하에서는 서

서히, 또한 산성 또는 염기성 조건하에서는 더욱 빠르게 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 회수하는 한 가지 적합한 방법은 증류에 의한 것일 수 있다. 증류 공정을 이용하여, 한 실시양태에서는 약 80%보다 높은 순도를 갖는 다이비닐벤젠 다이옥사이드 생성물을 수득할 수 있거나; 다른 실시양태에서는 약 90%보다 높은 순도를 갖는 다이비닐벤젠 다이옥사이드 생성물을 수득할 수 있거나; 또는 또 다른 실시양태에서는 약 95%보다 높은 순도를 갖는 다이비닐벤젠 다이옥사이드 생성물을 수득할 수 있다.

[0149] 다이비닐아렌 다이옥사이드 및 이와 함께 연산물로서 수득될 수 있는 아마이드의 상대적인 비점에 따라, 다이비닐아렌 다이옥사이드를 증류해내기 전 또는 후에 아마이드를 회수할 수 있다. 예를 들면, 감압을 이용하는 대략 중성 조건하에서의 플래시 증류가 아마이드와 함께 또는 아마이드 없이 에폭사이드를 회수하는데 바람직한 방법일 수 있다.

[0150] 다른 실시양태에서는, 추출 후 증류가 다이비닐아렌 다이옥사이드를 회수하는데 이용될 수 있는 다른 방법일 수 있다. 추출은 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 증류 전에 수용성 아마이드 연산물을 분리하는데 특히 효과적일 수 있다. 예를 들어, 피옥시아세티미드산 에폭시화제를 제조하는데 아세트나이트릴을 사용하는 경우에는, 아세트아마이드가 연산물로서 생성된다. 추출에 의해 아세트아마이드를 다이비닐아렌 다이옥사이드로부터 실질적으로 분리할 수 있다. 추가의 물을 사용하여 반응 혼합물을 바람직하게 희석시킨 다음, 비수용성 유기 추출 용매로 추출하여, (i) 대부분의 아세트아마이드 및 메탄올 또는 다른 수용성 반응 용매를 함유하는 수성층, 및 (ii) 대부분의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 갖는 유기 층을 수득할 수 있다.

[0151] 본 발명에 유용한 유기 추출 용매는 염소화된 유기 용매, 에터, 방향족 탄화수소, 케톤, 에스터 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 유기 추출 용매는 예를 들어 클로로폼 및 메틸렌 클로라이드 같은 염소화된 유기 용매; 다이에틸 에터 같은 에터; 벤젠 및 톨루엔 같은 방향족 탄화수소; 4-메틸 펜탄온 같은 케톤; 에틸 아세테이트 같은 에스터; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 유기 용액중의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 임의적으로는 물로 세척하여 임의의 미량 수용성 불순물을 제거한 다음, 증류에 의해 추출 용매를 제거하여, 조성물에 존재하는 다이비닐아렌 다이옥사이드 약 50중량% 이상을 함유하는 조질 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 수득할 수 있는데, 이를 그대로 사용할 수 있거나 또는 추가로 정제하여 생성물 조성물중 DVBD0 같은 다이비닐아렌 다이옥사이드의 양을 증가시킬 수 있다.

[0152] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드의 정제를 위한 상기 기재된 방법의 한 실시양태는 예를 들어 하기 단계를 포함한다: (1) 반응 혼합물을 물로 희석시키는 단계; (2) 반응 혼합물을 클로로폼, 메틸렌 클로라이드, 다이에틸 에터, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 비수용성 추출 용매로 추출하는 단계; (3) 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드-용매 층을 물로 세척하는 단계; (4) 증류에 의해 추출 용매 및 잔류 물을 제거하여 조질 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 수득하는 단계; 및 임의적으로는 (5) 조질 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 증류시켜 고순도 다이비닐아렌 다이옥사이드를 수득하는 단계. 이 방법과 함께 또는 반응 또는 정제 단계의 임의의 시점에서 여과를 임의적으로 이용하여 임의의 고체 불순물을 분리할 수 있다. 예를 들어, 연산물로서의 벤즈아마이드의 경우, 벤즈아마이드는 추출 단계 동안 침전될 수 있고; 여과를 이용하여 다이비닐아렌 다이옥사이드로부터 벤즈아마이드를 제거할 수 있다.

[0153] 예컨대 플래시 증류를 비롯한 임의의 널리 공지되어 있는 적합한 수단을 이용하여 조질 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 증류시킬 수 있다. 한 실시양태에서는, 예컨대 하기 조건 하에서 증류를 수행할 수 있다: 통상적으로는, 한 실시양태에서는 약 60°C 내지 약 280°C; 다른 실시양태에서는 약 90°C 내지 약 200°C; 또 다른 실시양태에서는 약 100°C 내지 약 195°C; 또 다른 실시양태에서는 약 130°C 내지 약 170°C에서 증류를 수행할 수 있다. 증류 압력은 일반적으로 한 실시양태에서는 약 10Pa 내지 약 93000Pa; 다른 실시양태에서는 약 10Pa 내지 약 13000Pa; 또 다른 실시양태에서는 약 10Pa 내지 약 3300Pa; 또 다른 실시양태에서는 약 10Pa 내지 약 2600Pa일 수 있다.

[0154] 예를 들어 와이핑(wiped) 필름 증발기, 낙하 필름 증발기, 증류 칼럼, 회분식 증류기 등 또는 이들의 조합을 비롯한 당 업자에게 공지되어 있는 적합한 설비에서 정제 증류를 수행할 수 있다. 본 발명의 증류/정제 단계는 회분식 공정, 반-회분식 공정, 연속식 공정 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0155] 장시간동안 정제(예컨대, 증류) 단계 동안 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 열 처리하면 예컨대 반응 단계에서 생성된 에폭사이드기의 이량체, 삼량체 및/또는 사량체를 비롯한 올리고머가 생성될 수 있다. 올리고머 생성을 피하기 위해서는, 정제를 더 낮은 온도에서 더 긴 시간동안 진공 조건하에서, 또는 더 높은 온도에서 더 짧은 시간동안 플래시 조건하에서 수행할 수 있다.

- [0156] 증류 동안의 지속되는 가열로 인해 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물로부터 형성되는 올리고머는 다이비닐아렌 다이옥사이드를 함유하는 올리고머가 너무 점성이어서 가공 장치에서 유동될 수 없게 되는 상황을 야기할 수 있으며, 또한 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 회수 손실을 야기할 수 있다. 따라서, 하나의 임의적인 실시양태에서는, "고 비점 포트 보일러(pot boiler)" 화합물을, 정제 공정을 거치는 공급물 스트림에, 본 발명에 사용되는 설비에서의 공정 스트림의 유동성을 유지하기에 충분한 양으로 첨가할 수 있다. 예를 들어, 공정 스트림의 유동성을 유지하기 위하여, 고 비점 포트 보일러를 통상 약 5중량% 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 40중량%, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 35중량%, 더욱더 바람직하게는 약 20중량% 내지 약 30중량%로 첨가할 수 있다. 본 발명에 유용한 고 비점 포트 보일러는 일반적으로 1기압(101325Pa)에서 약 280°C보다 높은 비점 및 25°C에서 약 20 미만의 증기압을 갖는다.
- [0157] 본 발명에 사용하기 적합한 포트 보일러의 예는 예컨대 광유; DER™ 383 및 DER™ 331[더 다우 케미칼 캠퍼니(The Dow Chemical Company)의 상표] 같은 액체 에폭시 수지; 써미아(Thermia)-C™[셸 캠퍼니(Shell Company)의 상표], 다우썸(Dowtherm) MX™(더 다우 케미칼 캠퍼니의 상표) 및 다우썸 T™(더 다우 케미칼 캠퍼니의 상표) 같은 열 전달 유체; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 임의적으로는, 억제제의 상기 실시양태 및 이들의 조합을 정제 단계 또는 장치에 첨가하여, 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물중의 잔류 에틸렌형 이중 결합의 중합을 방지할 수 있다.
- [0158] 반응 유출물에 존재하는 미반응 나이트릴과 함께 반응 용매, 및 임의적으로 사용되는 추출 용매를, 예컨대 (1) 반응 혼합물 자체로부터의 회수, (2) 추출 및 물 세척으로부터 수득되는 수 층으로부터의 회수, (3) 추출 또는 물 세척으로부터의 유기 층으로부터의 회수, 및 (4) 증류 전 조질 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물로부터의 회수를 비롯하여, 본 발명의 공정의 임의의 스트림으로부터 회수할 수 있다. 당 업계에 널리 공지되어 있는 임의의 수단에 의해 반응 및/또는 추출 용매를 회수할 수 있으나, 바람직하게는 증류에 의해 회수할 수 있다.
- [0159] 본 반응의 회수되는 아마이드 연산물을 가치있는 화합물로서 다수의 공지 방식으로 사용할 수 있다. 한 실시양태에서는, 아마이드 연산물을, 본 발명의 방법에 사용하기 위한 피옥시카복스이미드산 에톡시화제를 더 많이 제조하기 위하여 공정으로 재순환될 수 있는 나이트릴로 전환시키는 것이 바람직할 수 있다. 아마이드를 나이트릴로 전환시키는데 이용가능한 다수의 방법, 예를 들어 아마이드를 오산화인 또는 오염화인과 반응시킬 수 있는 방법이 있다. 아마이드를 나이트릴로 전환시키는데 이용될 수 있는 다른 방법은 각각 본원에 참고로 인용되는 벨러(Beller) 등의 문헌[Chemical Communications, (2009), p 4883] 및 콜로그리보바(Kologrivova) 등의 문헌[Maslozhirovaya Promyshlennost, (1978), vol. 11, pp 37-38]에 기재되어 있다.
- [0160] 본 발명의 방법의 한 실시양태에서는, 앞서 기재된 바와 같이 피옥시카복스이미드산을 동일 반응계에서 생성시킬 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 예를 들어 (1) 반응 또는 추출 단계에 사용된 용매 모두를 회수 및 재순환시키는 단계, (2) 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 및/또는 다이비닐아렌 다이옥사이드를 별도의 스트림으로서 회수하는 단계, (3) 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물로부터 반응의 아마이드 연산물을 분리하는 단계, (4) 아마이드를 나이트릴로 전환하는 단계, 및/또는 (5) 전환된 나이트릴을 에폭시화 공정에서 재순환시키는 단계 같은 단계를 포함할 수 있다. 공정에서 생성되는 임의의 다이비닐아렌 모노옥사이드를 반응으로 재순환시켜 다이비닐아렌 모노옥사이드를 다이비닐아렌 다이옥사이드로 추가로 전환시킬 수 있거나, 또는 임의적으로는 다이비닐아렌 모노옥사이드를 별도의 생성물 스트림으로서 공정으로부터 빼낼 수 있다. 또한, 본원에 기재된 임의의 첨가제를 본 발명의 방법과 함께 사용할 수 있다.
- [0161] 도 1을 참조하면, 다이비닐아렌의 공급 스트림(31), 과산화수소 수용액의 공급 스트림(32), 염기성 화합물의 공급 스트림(33), 나이트릴 화합물의 공급 스트림(34), 자유 라디칼 중합 억제제의 공급 스트림(35), 산소-함유 기체 혼합물의 공급 스트림(36) 및 반응 용매의 공급 스트림(37)을 포함하는[이들은 모두 본 발명의 반응을 수행하기 위한 반응 장치, 여기에서는 반응기(30)로 공급됨], 개괄적으로 (10)으로 표시된 본 발명의 방법의 한 실시양태가 도시되어 있다. 반응기(30)로부터의 생성물 스트림(38)을 공급 스트림(38)으로서 분리/회수 장치[여기에서는 장치(40)]로 도입할 수 있으며, 이 장치에서는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물 스트림(41)을 다른 반응 성분으로부터 분리하고 장치(40)로부터 회수한다. 예를 들어, 반응 성분을 장치(40)에서 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물로부터 분리하고 다른 가공 단위장치로 보내고/보내거나 회수하고/하거나 퍼지시키고/시키거나 아마이드 스트림(42), 나이트릴 스트림(43), 물 스트림(44) 및 용매 스트림(45)으로서 재순환시킬 수 있다. 임의의 재순환 스트림은 불순물의 축적을 제한하기 위하여 주기적인 또는 연속적인 퍼지를 필요로 할 수 있다. 수성 폐기물 스트림(46)을 또한 장치(40)로부터 제거한 다음 폐기물 회수 단위장치(도시되지 않음)로 보내낼 수 있다.

- [0162] 이어, 장치(40)로부터의 생성물 스트림(41)을 공급 스트림(41)으로서 정제 공정/장치[여기에서는 장치(50)]로 도입할 수 있는데, 이 장치에서는 생성물을 추가로 정제시켜 장치(50)에서 나가는 정제된 생성물 스트림(51)을 생성시킨다. 유기 폐기물 스트림(52)을 또한 장치(50)로부터 제거한 다음 유기 폐기물 회수 단위장치(도시되지 않음)로 보낼 수 있다. 장치(50)에서 나가는 스트림(53)은 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있으며; 상기 스트림(53)을 정제시켜 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물의 정제된 생성물 스트림(도시되지 않음)을 생성시킬 수 있다. 또한, 정제 후 정제된 스트림을 추가의 가공 단위장치로 보내고/보내거나 회수하고/하거나 퍼지시키고/퍼지시키거나 재순환시킬 수 있다.
- [0163] 다시 도 1을 참조하면, 다른 임의적인 실시양태에서는, 장치(40)에서 나가는 아마이드 스트림(42)중 일부 또는 전부를 스트림(42a)을 통해 전환 단위장치[여기에서는 장치(60)]로 보낼 수 있는데, 이 장치에서는 아마이드 스트림을 공지 수단에 의해 나이트릴로 전환시킬 수 있으며; 이어 장치(60)로부터의 전환된 나이트릴 스트림(61)을 공급 스트림(61)을 통해 반응기(30)로 재순환시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 장치(60)로부터의 폐기물 스트림(62)은 장치(60)에서 나가서 임의적으로는 추가적인 가공 또는 폐기 단위장치로 보내질 수 있다.
- [0164] 이제 도 2를 참조하면, 다이비닐아렌의 공급 스트림(31), 과산화수소 수용액의 공급 스트림(32), 염기성 화합물의 공급 스트림(33), 나이트릴의 공급 스트림(34), 자유 라디칼 중합 억제제의 공급 스트림(35), 산소-함유 기체 혼합물의 공급 스트림(36) 및 반응 용매의 공급 스트림(37)을 포함하는[이들은 모두 본 발명의 반응을 수행하기 위한 반응 장치, 여기에서는 반응기(30)로 공급됨], 개괄적으로 (20)으로 표시된 본 발명의 방법의 다른 실시양태가 도시되어 있다. 이 실시양태에서는, 반응기(30)로부터의 생성물 스트림(38)을 공급 스트림(38)으로서 추출/물 세척 장치[여기에서는 장치(70)]로 도입할 수 있으며, 이 장치에서는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물 스트림(71)을 다른 반응 성분 및 장치(70)에서 세척된 물로부터 분리한다. 예를 들어, 추출 용매 스트림(72) 및 물 스트림(73)을 장치(70) 내로 공급하여 추출/물 세척을 수행한다. 이어, 예컨대, 반응 성분을 장치(70)에서 추출에 의해 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물로부터 분리하고 다른 가공 단위장치로 보내고/보내거나 회수하고/하거나 퍼지시키고/시키거나 아마이드 스트림(74), 나이트릴 스트림(75), 물 스트림(76) 및 추출 용매 스트림(77)으로서 재순환시킬 수 있다. 임의의 재순환 스트림은 불순물의 축적을 제한하기 위하여 주기적인 또는 연속적인 퍼지를 필요로 할 수 있다. 수성 폐기물 스트림(78)을 또한 장치(70)로부터 제거한 다음 폐기물 회수 단위장치(도시되지 않음)로 보낼 수 있다.
- [0165] 이어, 장치(70)로부터의 생성물 스트림(71)을 공급 스트림(71)으로서 추출 용매 회수 장치[여기에서는 장치(80)]로 도입할 수 있는데, 이 장치에서는 생성물 스트림(81)을 장치(80)에서 내보내고, 생성물중의 추출 용매를 분리하고 추출 용매 스트림(82)을 통해 추가적인 가공 장치로 보낼 수 있다.
- [0166] 이어, 장치(80)로부터의 생성물 스트림(81)을 정제 공정/장치[여기에서는 장치(90)]로 도입할 수 있는데, 여기에서는 생성물 스트림(81)을 추가로 정제시켜 장치(90)에서 나가는 정제된 생성물 스트림(91)을 생성시킨다. 유기 폐기물 스트림(92)을 또한 장치(90)로부터 제거한 다음 유기 폐기물 회수 단위장치(도시되지 않음)로 보낼 수 있다. 장치(90)에서 나가는 스트림(93)은 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있으며; 상기 스트림(93)을 정제시켜 다이비닐아렌 모노옥사이드, 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드 또는 이들의 혼합물의 정제된 생성물 스트림(도시되지 않음)을 생성시킬 수 있다. 또한, 정제 후 정제된 스트림을 추가의 가공 단위장치로 보내고/보내거나 회수하고/하거나 퍼지시키고/퍼지시키거나 재순환시킬 수 있다.
- [0167] 다시 도 2를 참조하면, 다른 임의적인 실시양태에서는, 장치(70)에서 나가는 아마이드 스트림(74)중 일부 또는 전부를 스트림(74a)을 통해 전환 단위장치[여기에서는 장치(60)]로 보낼 수 있는데, 이 장치에서는 아마이드 스트림을 공지 수단에 의해 나이트릴로 전환시킬 수 있으며, 이어 장치(60)로부터의 전환된 나이트릴 스트림(61)을 공급 스트림(61)을 통해 반응기(30)로 재순환시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 장치(60)로부터의 폐기물 스트림(62)은 장치(60)에서 나가서 임의적으로는 추가적인 가공 단위장치 또는 폐기 단위장치로 보내질 수 있다.
- [0168] 본 발명의 상기 방법은, 예를 들어 회분식 반응기, 반-회분식 반응기, CSTR, 관상 반응기 또는 이들의 조합을 비롯한 반응기 같은 임의의 종류의 용기; 예컨대 스트리핑 용기, 증류 칼럼, 추출 단위장치, 여과 장치, 플래시, 증발기, 원심분리기, 진탕기를 비롯한 분리기(회분식, 반-회분식 또는 연속식); 응축기; 관; 파이프; 열 교환기; 저장 탱크; 펌프; 압축기; 밸브; 플랜지; 칼럼 팩킹 같은 임의의 상기 장치 내에 사용되는 임의의 내부 요소; 및 본 발명의 생성물을 가공하고/하거나 이러한 생성물을 다른 방법에서 소비하기 위한 당 업계에

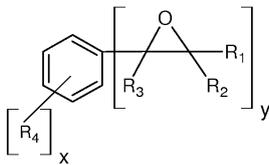
널리 공지되어 있는 임의의 다른 설비 또는 연결기를 비롯하여, 본 발명의 방법의 하나 이상의 유출물 또는 스트림을 가공하기 위하여 당 업자에게 널리 공지되어 있는 장치, 기구 및 설비의 하나 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0169] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 예를 들어 다이비닐벤젠 다이옥사이드 (DVBDO) 같은 다이비닐벤젠으로부터 유도되는 것은 종래의 에폭시 수지보다 비교적 낮은 액체 점도 및 더 높은 강성을 갖는 다이에폭사이드 부류이다.

[0170] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 다이비닐아렌 다이옥사이드는 예를 들어 임의의 고리 위치에 2개의 비닐기를 갖는 임의의 치환되거나 치환되지 않은 아렌 핵을 포함할 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 아렌 부분은 벤젠, 치환된 벤젠, 또는 (치환된) 고리-연결된 벤젠 또는 상응하게 결합된(치환된) 벤젠, 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 다이비닐아렌 부분은 오르토, 메타, 또는 파라 이성질체 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있다. 추가적인 치환기는 포화 알킬, 아릴, 할로젠, 나이트로, 아이소시아아네이트 또는 R'O(여기에서, R'은 상기 정의된 것과 동일할 수 있음)를 포함하는 내산화성 기로 이루어질 수 있다. 고리-연결된 벤젠은 나프탈렌, 테트라하이드로나프탈렌 등으로 구성될 수 있다. 상응하게 결합된(치환된) 벤젠은 바이페닐, 다이페닐에터 등으로 구성될 수 있다.

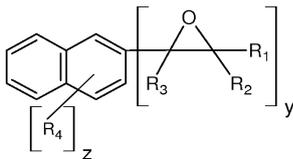
[0171] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 하기 화학식 V 내지 VIII에 의해 개괄적으로 예시될 수 있다:

[0172] [화학식 V]



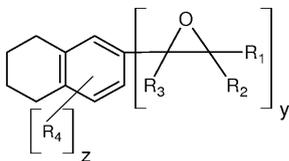
[0173]

[0174] [화학식 VI]



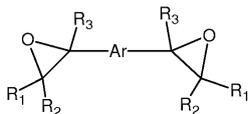
[0175]

[0176] [화학식 VII]



[0177]

[0178] [화학식 VIII]



[0179]

[0180] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물의 상기 화학식 V, VI, VII 및 VIII에서, 각각의 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 개별적으로 수소; 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬기; 또는 예를 들어 할로젠, 나이트로, 아이소시아아네이트, 또는 R'O 기(여기에서, R'은 1 내지 약 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아르알킬기일 수 있음)를 비롯한 내산화성 기일 수 있으며; x는 0 내지 4의 정수일 수 있고; y는 2 이상의 정수일 수 있고; x+y는 6 이하의 정수일 수 있고; z는 0 내지 6의 정수일 수 있고; z+y는 8 이하의 정수일 수 있으며;

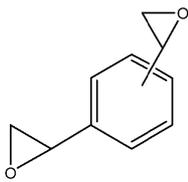
Ar은 예컨대 1,3-페닐렌기를 포함하는 아렌 단편이다.

[0181] 본 발명의 방법에 의해 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 예를 들어 출발 물질중 알킬-비닐-아렌의 존재에 따라 알킬-비닐-아렌 모노옥사이드를 포함할 수 있다. 다이비닐아렌 다이옥사이드의 구조 및 구조 이성질체의 조성은 사용되는 다이비닐아렌 공급원료에 의해 결정된다. 에틸렌형 결합을 에폭시화시키는 반응은 통상적으로 반응물의 이성질체 분포에 영향을 주지 않는데, 왜냐하면 이들이 전환되기 때문이다.

[0182] 본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드는 예를 들어 다이비닐벤젠 다이옥사이드, 다이비닐나프탈렌 다이옥사이드, 다이비닐바이페닐 다이옥사이드, 다이비닐다이페닐에터 다이옥사이드 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0183] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 에폭시 수지 배합물에 사용되는 다이비닐아렌 다이옥사이드는 예를 들어 DVBD0일 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 유용한 다이비닐아렌 다이옥사이드 성분은 예를 들어 하기 화학식 IX로 예시되는 DVBD0를 포함한다:

[0184] [화학식 IX]



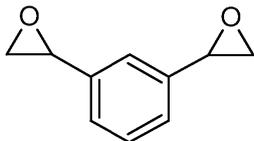
[0185]

[0186] 상기 DVBD0 화합물의 화학식은 $C_{10}H_{10}O_2$ 일 수 있고; DVBD0의 분자량은 약 162.2이며; DVBD0의 원소 분석은 약 C, 74.06; H, 6.21; 및 O, 19.73이며, 에폭사이드 당량은 약 81g/몰이다.

[0187] 다이비닐아렌 다이옥사이드, 특히 예컨대 DVBD0 같은 다이비닐벤젠으로부터 유도된 것은 종래의 에폭시 수지보다 비교적 낮은 액체 점도를 갖고 더 높은 강성 및 가교결합 밀도를 갖는 다이에폭사이드 부류이다.

[0188] 하기 화학식 X은 본 발명에 유용한 DVBD0의 바람직한 화학적 구조의 실시양태를 예시한다:

[0189] [화학식 X]



[0190]

[0191] 하기 화학식 XI은 본 발명에 유용한 DVBD0의 바람직한 화학적 구조의 다른 실시양태를 예시한다:

[0192] [화학식 XI]



[0193]

[0194] 본 발명의 방법에 의해 DVBD0가 제조되는 경우에는, 3가지 가능한 이성질체, 즉 오르토, 메타 및 파라중 하나가 수득될 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 개별적인 구조중 임의의 하나에 의해 예시되는 DVBD0 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 화학식 X 및 XI의 구조는 각각 DVBD0의 메타(1,3-DVBD0) 이성질체 및 DVBD0의 파라(1,4-DVBD0) 이성질체를 도시한다. 오르토 이성질체는 희귀하며; DVBD0는 통상적으로 약 9:1 내지 약 1:9의 메타 이성질체(화학식 X의 구조) 대 파라 이성질체(화학식 XI의 구조)의 비로 대부분 생성된다. 본 발명은 바람직하게는 한 실시양태로서 화학식 X의 구조 대 화학식 XI의 구조의 약 6:1 내지 약 1:6 비를 포함하고, 다른 실시양태에서 화학식 X의 구조 대 화학식 XI의 구조의 비는 약 4:1 내지 약 1:4 또는 약 2:1 내지 약 1:2일 수 있다.

[0195] 다이비닐아렌 다이옥사이드의 구조 및 구조 이성질체의 조성은 사용되는 다이비닐아렌 공급원료에 의해 결정된다. 하나의 실시양태에서는, 개략적으로 약 9:1 내지 약 1:9의 메타:파라 비를 갖는 다이비닐벤젠 공급원료가 바람직하다. 다른 실시양태에서, 다이비닐벤젠 공급원료는 약 6:1 내지 약 1:6; 다른 실시양태에서는 약 4:1

내지 약 1:4; 다른 실시양태에서는 약 2.5:1 내지 약 1:2.5; 또는 또 다른 실시양태에서는 약 1.5:1 내지 약 1:1.5일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 다이비닐벤젠 및 다이비닐벤젠 다이옥사이드 둘 다의 메타:파라 비는 약 9:1 내지 약 1:9의 비율 수 있고; 다른 실시양태에서, 다이비닐벤젠 및 다이비닐벤젠 다이옥사이드 둘 다의 메타:파라 비는 약 2.5:1 내지 약 1:2.5의 비율 수 있다.

[0196] 공급원료는 또한 에틸비닐벤젠(EVB), 나프탈렌, 폴리에틸벤젠(예를 들어, 다이에틸벤젠, 트라이에틸벤젠, 테트라에틸벤젠, 펜타에틸벤젠, 다이페닐에테인, 다른 알킬화된 벤젠, 및 고분자량 오일), 자유 라디칼 억제제 또는 이들의 혼합물을 포함하는(이들로 한정되지는 않음) 불순물도 함유할 수 있다. 공급물의 다이비닐벤젠 함량은 하나의 실시양태에서 55%보다 클 수 있고; 다른 실시양태에서는 63%보다 클 수 있으며; 또 다른 실시양태에서는 80%보다 클 수 있고; 또 다른 실시양태에서는 90%보다 클 수 있고; 또는 또 다른 실시양태에서는 95%보다 클 수 있다. 고순도 DVBDO를 획득하기 위해 분리되어야 하는 생성된 연산물 EVBO의 양은 DVB 공급원료 조성에 의해 결정된다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 다이비닐아렌 공급원료 순도는 약 80%보다 클 수 있다.

[0197] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 방법은 저점도 액체 에폭시 수지인 다이비닐벤젠 다이옥사이드의 제조에 특히 적합할 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 생성되는 다이비닐아렌 다이옥사이드의 점도는 일반적으로 25°C에서 약 10mP-s 내지 약 100mP-s; 바람직하게는 약 10mP-s 내지 약 50mP-s; 더욱 바람직하게는 약 10mP-s 내지 약 25mP-s이다.

[0198] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드의 효용성은 유리하게는 올리고머화 또는 단독중합 없이 적당한 온도(예를 들어, 약 100°C 내지 약 200°C)에서 수시간동안 이들을 배합 또는 가공할 수 있도록 하는 이들의 열 안정성일 수 있다. 배합 또는 가공 동안의 올리고머화 또는 단독중합은 점도 또는 겔화(가교결합)의 상당한 증가에 의해 분명히 알 수 있다. 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드는 이들이 적당한 온도에서 배합 또는 가공되는 동안 점도 또는 겔화의 상당한 증가를 겪지 않도록 하기에 충분한 열 안정성을 갖는다.

[0199] 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물은 에폭시 수지 조성물 또는 배합물의 제조에 유용할 수 있고, 이들은 다시 코팅, 필름, 접착제, 라미네이트, 복합체, 전자제품 등의 형태의 열경화 또는 경화된 제품을 제조하는데 유용할 수 있다.

[0200] 본 발명의 예시로서, 일반적으로 본 발명의 다이비닐아렌 다이옥사이드 생성물을 기체로 하는 수지 조성물은 캐스팅, 포팅, 캡슐화, 성형 및 공구 세공에 유용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명은 전기 캐스팅, 도포에; 플라스틱 성형 및 공구 세공에; 또한 복합체 부품의 제조에 이용될 수 있다.

[0201] 예컨대 다른 수지, 안정화제, 충전제, 가소화제, 촉매 탈활성화제 등 및 이들의 혼합물을 비롯한 임의적인 각종 첨가제를 본 발명의 수지 조성물에 첨가할 수 있다.

[0202] 본 발명에 사용되는 임의적인 첨가제의 농도는 통상적으로 0중량% 내지 약 99.9중량%, 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 99.9중량%, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 99중량%, 가장 바람직하게는 약 2중량% 내지 약 98중량%일 수 있다.

[0203] 실시예

[0204] 하기 실시예 및 대조예는 본 발명을 상세하게 더욱 예시하지만, 본 발명의 영역을 한정하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0205] 실시예 1 내지 10에 사용된 원료는 다음과 같았다: 알드리치(Aldrich)에서 획득한 80% 공업 등급의 다이비닐벤젠(DVB); 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)에서 획득한 아세토나이트릴[옵티마(Optima)[®]

등급]; 피셔 사이언티픽에서 획득한 메탄올(옵티마[®]

등급); 알드리치에서 획득한(제품 # 516183) 약 50중량%의 과산화수소 수용액; 리카 케미칼 캄파니(Ricca Chemical Co.)에서 획득한(제품 # 7450-32) 1.0N 농도의 수산화나트륨(NaOH) 용액; 피셔 사이언티픽에서 획득한 중탄산나트륨; 알드리치에서 획득한 중탄산칼륨; 및 피셔 사이언티픽에서 획득한 클로로폼(옵티마[®]

등급).

[0206] 실시예 1 내지 10의 수율은 다음과 같이 계산하였다:

[0207] 부하된 다이비닐벤젠에 기초한 % DVBDO 수율

- [0208] 클로로폼 증으로의 추출에 이은 물 세척 후 수득된 조질 반응 생성물의 질량 및 내부 기준물 기체 크로마토그래피(GC) 방법에 의해 측정된 조질 생성물에 존재하는 DVBD0의 중량비로부터 DVBD0의 수율(g)을 계산하였다. 부하된 다이비닐벤젠에 기초하여 DVBD0의 % 수율을 계산하는데 사용된 수학적식은 다음과 같이 기재될 수 있다:
- [0209] DVBD0 수율(g)=(물 세척 후 조질 생성물의 중량)×(조질 생성물중 DVBD0의 중량비).
- [0210] 부하된 DVB에 기초한 이론적인 DVBD0의 수율(g)=[(부하된 DVB 시약의 중량)×(시약중 DVB의 중량비)/(130.2g DVB/몰)]×162.2g DVBD0/몰.
- [0211] DVBD0 수율(%)=(DVBD0 수율, g/이론적인 DVBD0 수율, g)×100%.
- [0212] 부하된 과산화수소에 기초한 에폭사이드의 % 수율
- [0213] 생성되는 총 에폭사이드(몰)=[(생성된 DVBD0, g)/(162.2g/몰)]×2+(생성된 EVBO, g)/(148g/몰)+(생성된 DVBD0, g)/(146g/몰)].
- [0214] 여기에서, 생성된 DVBD0, EVBO 및 DVBM0 질량은 GC 중량% 분석에 의해 결정된 성분의 중량비를 곱한 물 세척 후 조질 생성물의 중량으로부터 결정되었다.
- [0215] 부하된 과산화수소에 기초한 에폭사이드의 % 수율=[(생성된 총 에폭사이드, 몰)/부하된 과산화수소, 몰]×100%.
- [0216] 기체 크로마토그래피에 의한 DVB, EVBO, DVBM0 및 DVBD0 농도의 분석 방법
- [0217] 화염 이온화 검출기, 자동 주입기, 헬륨 담체 기체 및 캄스태이션(ChemStation) 소프트웨어가 설치된 애질런트(Agilent) HP-6890 플러스 씨리즈(Plus Series) 기체 크로마토그래프(GC)를 GC 분석에 이용하였다:
- [0218] GC 작동 조건
- [0219] 칼럼: DB-1301 (길이 30m, I.D. 0.250mm, 필름 두께 1.00 μ m).
- [0220] 모드: 일정한 유동.
- [0221] 초기 칼럼 유동: 1.1mL/분(mL/분).
- [0222] 초기 압력: 약 13.75psi.
- [0223] 검출기 온도: 300 $^{\circ}$ C.
- [0224] 주입 온도: 280 $^{\circ}$ C.
- [0225] 주입 부피: 1 μ L.
- [0226] 기체 유속.
- [0227] ○ 수소 유동: 40mL/분.
- [0228] ○ 공기 유동: 450mL/분.
- [0229] ○ 모드: 일정한 칼럼+보충 유동.
- [0230] ○ 합쳐진 유동: 45mL/분.
- [0231] ○ 헬륨 유동: 총 유동: 약 58mL/분; 분할된 유동: 약 55mL/분; 분할비: 50:1.
- [0232] GC 온도 프로그램:
- [0233] 초기 온도 60 $^{\circ}$ C, 1분간 유지 후 10 $^{\circ}$ C/분으로 150 $^{\circ}$ C까지 급상승, 2 $^{\circ}$ C/분으로 180 $^{\circ}$ C까지, 5분간 유지, 이후 10 $^{\circ}$ C/분으로 250 $^{\circ}$ C까지 급상승, 15분간 유지.
- [0234] GC 조정:
- [0235] 다단계 내부 기준물 조정을 이용하여 성분을 정량하였다. 다이글라임(비스-2-메톡시에틸 에터)을 내부 기준물로 사용하였다. 아래 표에 나타난 중량% 조성을 갖는 기준물을 제조한 다음, 전체 성분 중량에 기초하여 1.0중량%의 다이글라임을 첨가하였다. 아래 나열된 성분에서, m- 및 p-는 각각 메타 및 파라 이성질체를 나타낸다.

성분	기준물 1, 중량%	기준물 2, 중량%	기준물 3, 중량%
m-EVB	0.0022	0.0107	0.1087
p-EVB	0.0017	0.0082	0.0831
m-DVB	0.0117	0.0563	0.5711
p-DVB	0.0050	0.0244	0.2470
m-EVBO	0.3373	3.2768	7.0273
p-EVBO	0.1923	1.8719	4.0117
m-DVBDO	0.2842	8.9720	14.6279
p-DVBDO	0.0957	3.0324	4.9416
MeOH	0.0213	1.0134	4.8282
아세트나이트릴	0.0215	0.5714	4.8673
아세트아마이드	0.0500	0.1027	0.4963
클로로폼	98.9556	80.7568	57.6050

[0236]

[0237]

상기 GC 방법을 이용하여 기준물을 분석하였다. 애질런트 캠펀레이션 소프트웨어를 사용하여 각 성분 및 내부 기준물에 대한 양/면적비를 갖는 GC 조정 표를 제작하였다. 소프트웨어에 의해 조정 지점을 통한 직선의 식을 계산하였다. 각 성분에 대한 조정 식으로부터 이들 각 성분의 응답 계수를 취득한다. 미지의 샘플을 정량하기 위하여, 미지의 샘플중 성분의 응답, 미지의 샘플중 내부 기준물의 응답, 미지의 샘플에 첨가된 내부 기준물의 실제 중량 및 조정 식으로부터 계산되는 성분의 응답 계수로부터, 캠펀레이션 소프트웨어에 의해, 각 성분의 실제 양을 계산하였다. 이 계산 방법은 애질런트[이전에는 휴렛 팩커드 컴퍼니(Hewlett Packard Company)] 캠펀레이션 소프트웨어의 제품 문헌에서 찾아볼 수 있다.

[0238]

GC 샘플 제조

[0239]

하기 두 유형의 샘플 제조를 이용하였다:

[0240]

(1) 표준 GC 샘플 제조

[0241]

(2) 클로로폼 추출 GC 샘플 제조

[0242]

상기 각 제조의 절차가 아래에 기재된다.

[0243]

표준 GC 샘플 제조:

단계	활동
1	소수점 아래 네번째 자리까지 나타내는 천칭을 사용하여 샘플 1 내지 2g을 1 또는 2드램 바이알에 칭량해 넣음. 중량을 기록함.
2	1% 다이글라임(예컨대, 0.01 내지 0.02g)을 샘플에 첨가함. 다이글라임 중량을 소수점 아래 네번째 자리까지 기록함.
3	샘플을 잘 혼합한 다음 GC에 의해 샘플을 분석함. 상기 기록된 중량을 캠펀레이션 순서에 넣음.

[0244]

[0245]

클로로폼 추출 GC 샘플 제조:

[0246]

직접 주입에 의한 반응 샘플의 분석이 복잡한 샘플 기질로 인해 잘못된 결과를 나타내기 때문에, 반응 샘플에 대해 추출 GC 샘플 제조를 이용한다. 절차는 다음과 같다:

단계	활동
1	반응기로부터 잘 교반된 반응 샘플 약 1g을 취하고 샘플을 3 또는 4드램 바이알에 넣음. 중량을 소수점 아래 네번째 자리까지 기록함.
2	동일한 중량(약 1g)의 물을 샘플에 첨가함.
3	동일한 중량(약 1g)의 CHCl ₃ 를 샘플에 첨가함.
4	샘플을 1분 이상동안 적당하게 혼합한 다음, 샘플을 원심분리하여, 물과 유기 층을 신속하게 분리함.
5	아래쪽 유기 층을 피펫으로 별도의 바이알로 옮기고 중량을 소수점 아래 네번째 자리까지 기록함.
6	1 내지 2% 다이글라임(예를 들어, 0.02×단계 5로부터의 유기 층의 중량)을 유기 층 샘플에 첨가하고, 다이글라임의 중량을 소수점 아래 네번째 자리까지 기록함.
7	샘플을 잘 혼합한 다음, 샘플을 GC에 의해 분석함.
8	샘플 중량 및 결과의 해석: 캠펀레이션 순서 표에서 유기 층의 중량을 샘플 중량으로 넣고, 다이글라임의 중량을 ISTD 중량으로 넣는다. 증배율은 (유기 층의 중량/유기 반응 샘플의 중량)으로 계산한다. DVB, EVB, EVBO, DVBO 및 DVBO의 결과를 증배율로 곱하여, 추출 전 반응 샘플중 이들 성분의 농도를 얻는다.

[0247]

[0248] 하기 표는 상이한 유형의 샘플에 대해 어느 GC 샘플 제조 방법이 이용되었는지를 기재한다.

샘플 유형	샘플 제조 및 보고되는 결과
반응 샘플:	클로로폼 추출 GC 샘플 제조. DVB, EVB, EVBO, DVBMO 및 DVBDO의 중량%를 보고함.
추출 및 물 세척으로부터의 유기 층 및 수성 층:	표준 GC 샘플 제조. 모든 조정된 성분의 중량%를 보고함.
용매 스트립 후 유기 층:	표준 GC 샘플 제조. 모든 조정된 성분의 중량%를 보고함.
증류된 생성물:	표준 GC 샘플 제조. 모든 조정된 성분의 중량% 및 면적%를 보고함.

[0249]

[0250] 조질 DVBDO중 % 중질 물질의 분석 방법

[0251] 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 방법을 이용하여 반응 생성물중 중질 물질의 농도(중량%)를 측정하였다. % 중질 물질은 다이비닐벤젠 다이옥사이드보다 큰 분자의 농도(중량%)로서 정의된다. 방법은 아래 요약된다.

[0252] GPC 칼럼: 50Å, 5µm 입자, 길이 300mm 및 직경 7.5mm; 폴리머 랩스(Polymer Labs)에서 판매됨.

[0253] 주입 크기: 100 µL.

[0254] 칼럼 및 검출기 온도: 40°C.

[0255] 용리제: 테트라하이드로퓨란(THF).

[0256] 검출기: 굴절률(RI).

[0257] 참조 기준물: 21000g/몰 폴리스타이렌(PS).

[0258] GPC 크로마토그램에서 DVBDO 전에 용리되는 모든 피크의 면적을 함께 더하여 중질 물질의 총 면적을 제공한다. 중질 물질은 폴리스타이렌과 동일한 굴절률을 갖는 것으로 가정한다. 5000ppm PS 기준물의 일련의 희석에 의해 상이한 농도의 일련의 기준물 용액을 제조하였다. 기준물의 주입으로부터의 RI 면적을 사용하여 선형 조정 플롯을 생성시켰다. RI 면적 대 PS 농도에 대해 가장 잘 맞는 선의 식을 재배열하여 PS 농도를 찾아낸다.

[0259] 반응 혼합물의 샘플을 GC 분석 절차에서 상기 기재되는 바와 같이 분석하기 전에 클로로폼으로 추출하고, 추출로부터의 클로로폼 층을 GPC에 의해 % 중질 물질에 대해 분석하였다. THF 약 2.0g과 잘 혼합된 후 주입하기 전에 0.2µ 필터를 통해 여과한 추출물 약 1.0g으로 반응 혼합물의 클로로폼 추출물의 샘플을 분석용으로 제조하였다.

[0260] 하기 식으로부터 GPC 증배율을 계산한다:

[0261] (추출물의 중량+THF의 중량)/추출물의 중량.

[0262] 조정 식에 중질 물질의 총 면적을 치환시켜 넣음으로써, 주입된 샘플중 중질 물질의 농도를 결정한다. 주입된 샘플중 중질 물질의 농도(중량%)를 GPC 증배율 및 클로로폼 추출 제조 증배율로 곱함으로써, 반응 혼합물중 중질 물질의 농도(중량%)를 수득한다.

[0263] 과산화수소 농도의 분석 방법

[0264] 소수점 아래 네번째 자리까지 칭량된 반응 혼합물의 0.1 내지 1g 샘플을 250mL들이 플라스크에 넣었다. 빙초산(5mL)을 첨가한 후 탈이온수 40mL를 첨가하였다. 이어, 요오드화나트륨 약 2g을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 중간 열의 핫 플레이트 상에서 교반하였다. 드라이아이스 작은 조각(4g)을 플라스크에 첨가하였다. 드라이아이스가 소비될 때까지 계속 교반하였다. 물 120mL를 추가로 플라스크에 첨가한 후, DM140-SC 전극이 장치된 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) DL55 자동 적정기를 이용하여 0.1N 티오황산나트륨 용액으로 이 용액을 종점까지 적정하였다. 샘플중 과산화수소의 중량%를 다음과 같이 계산한다:

$$wt \% H_2O_2 = \left(\frac{\text{부III } Na_2S_2O_3, mL * N_{Na_2S_2O_3} * 34 / 2}{\text{샘플 } wt, g * 1000} \right) * 100$$

[0265]

[0266] 실시예 1

[0267] 본 실시예 1에 사용된 다이비닐벤젠(DVB)은 DVB 80% 및 에틸비닐벤젠(EVB) 20%를 함유하였다. 1L들이 5구 둥근

바닥 플라스크에 다이비닐벤젠(105g, 0.645몰 DVB, 0.159몰 EVB), 아세토나이트릴(88.1g, 2.1453몰) 및 메탄올(210.1g)을 넣었다. 반응 플라스크에는 피셔 사이언티픽 아큐메트(accumet)®

AR15 pH 미터에 연결된 써모사이언티픽 #8272BN pH 프로브가 설치되었다. 혼합물을 격렬하게 교반하면서, 생성된 용액을 50℃로 가온하였는데, 이 때 51% H₂O₂ 용액(72.1g, 1.0807몰)과 1N NaOH 용액의 동시 첨가를 개시하였다. 반응 온도를 50℃로 유지시키고 11.0±0.2의 pH를 유지하기에 충분한 속도로 NaOH 용액을 첨가하면서, 2시간 동안에 걸쳐 H₂O₂를 첨가하였다. 퍼옥사이드 공급이 종결된 후, 혼합물은 퍼옥사이드 0.72중량%를 함유하였다. 혼합물을 50℃ 및 pH 10.0 내지 11.0에서 추가로 3시간동안 침지시켰는데, 이 때 퍼옥사이드는 0.06중량%였다. 혼합물을 물 500mL로 희석시키고 클로로폼 210g으로 3회 추출하였다. 합쳐진 추출물을 물(240g)로 2회 세척하여, GC 내부 기준물 분석에 기초하여 미반응 DVB 9.1g, 미반응 EVB 5.39g, 에틸비닐벤젠 옥사이드(EVBO) 14.0g, 다이비닐벤젠 모노옥사이드(DVBMO) 40.28g 및 DVBDO 34.4g을 함유하는 조질 생성물 657.7g을 수득하였다. 미반응 DVB는 초기 DVB의 10.8%였다. DVBDO 수율은 33%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 43%였다. 옥사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 74%였다.

[0268] 실시예 2

[0269] 실시예 1에 기재된 절차를 이용하여, 1N NaOH를 첨가함으로써 pH를 11.0±0.2로 제어하면서 메탄올 용매(240g) 중에서 DVB(80.0g, 0.4916몰 DVB, 0.1212몰 EVB), 아세토나이트릴(95.85g, 2.335몰) 및 51% H₂O₂(77.86g, 1.1675몰)를 반응시켰다. 미반응 DVB는 부하된 초기 DVB의 1.0%였다. DVBDO 수율은 65%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 19%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 71%였다.

[0270] 실시예 3

[0271] 실시예 1에 기재된 절차를 이용하여, 1N NaOH를 첨가함으로써 pH를 11.0±0.2로 제어하면서 메탄올 용매(234.5g) 중에서 DVB(67.0g, 0.4117몰 DVB, 0.1015몰 EVB), 아세토나이트릴(98.72g, 2.4044몰) 및 51% H₂O₂(80.19g, 1.2022몰)를 반응시켰다. 미반응 DVB는 부하된 초기 DVB의 0.1%였다. DVBDO 수율은 78%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 7%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 63%였다.

[0272] 실시예 4

[0273] 실시예 1에 기재된 절차를 이용하여, 1N NaOH를 첨가함으로써 pH를 10.4±0.2로 제어하면서 메탄올 용매(234.5g) 중에서 DVB(67.0g, 0.4117몰 DVB, 0.1015몰 EVB), 아세토나이트릴(98.7g, 2.4044몰) 및 51% H₂O₂(80.17g, 1.2022몰)를 반응시켰다. DVB 전환률은 100%였다. DVBDO 수율은 81%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 4%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 65%였다.

[0274] 실시예 5

[0275] 실시예 5는 아세토나이트릴 및 알칼리 대신 벤조나이트릴 및 중탄산나트륨을 사용함을 보여준다. 반응기 구성은 pH 미터 또는 가성 소다 첨가 깔때기를 사용하지 않음을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하였다. 1L들이 5구 둥근 바닥 플라스크에 DVB(65g, 0.399몰 DVB, 0.098몰 EVB), 벤조나이트릴(97.2g, 0.942몰), 메탄올(292.6g), 및 중탄산나트륨(12.66g, 0.151몰)을 넣었다. 25℃에서 혼합물을 격렬하게 교반하면서, 51% H₂O₂ 용액(62.9g, 0.942몰)을 첨가하기 시작하였다.

[0276] 반응 온도를 25℃로 유지하면서 30분간에 걸쳐 H₂O₂를 첨가하였다. H₂O₂ 공급이 종결된 후, 혼합물을 25℃에서 추가로 18시간동안 교반한 다음에는, H₂O₂가 0.58중량%였다. 온도를 1시간에 걸쳐 45℃까지 점진적으로 높인 다음, 45℃에서 추가로 1.5시간동안 유지시켰는데, 이 때 잔류하는 H₂O₂는 0.45%였다. 혼합물을 물 600mL로 희석시키고 클로로폼 200g으로 3회 추출하였다. 합쳐진 추출물을 물(300g)로 3회 세척하여, GC 내부 기준물 분석에 기초하여 미반응 DVB 0.15g, 미반응 EVB 0.44g, EVBO 12.87g, DVBMO 7.69g 및 DVBDO 52.5g을 함유하는 조질 생성물 493g을 수득하였다. 미반응 DVB는 초기 DVB의 0.3%였다. DVBDO 수율은 81%였고, DVBMO 수율은 부하된

DVB에 기초하여 13%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 97%였다.

[0277] 실시예 6

[0278] DVB(67.0g, 0.4117몰 DVB, 0.1015몰 EVB), 아세토나이트릴(98.7g, 2.4044몰), 및 51% H₂O₂(80.17g, 1.2022몰)를, 1N NaOH를 첨가함으로써 pH를 10.0 내지 10.1로 제어하고 H₂O₂ 첨가 후의 침지 시간이 4시간인 것을 제외하고는 실시예 1의 절차에 따라 메탄올 용매(234.5g) 중에서 반응시켰다. 1N NaOH(0.090몰) 총 94.2g을 총 6시간의 반응 시간에 첨가하였다. 반응 생성물을 실시예 1에서와 같이 클로로폼 증으로 추출하고 물로 세척하였다. 증류에 의해 용매를 제거하여 조질 생성물 76.8g을 수득하였다. DVB 전환률은 100%였고, DVBDO 수율은 88%였으며, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 2%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 69%였다. 128°C의 오버헤드 온도 및 3mmHg(400Pa)의 압력에서 조질 생성물을 증류시켜, GC 면적% 분석에 기초하여 67.7% EVBO, 3.71% DVBMO 및 25.5% DVBDO를 갖는 제 1 증류물 17.8g을 수득하였다. 133°C의 오버헤드 온도 및 3mmHg(400Pa)의 압력에서 추가로 증류하여 GC 면적%에 의해 97.7%의 순도를 갖는 DVBDO 44.5g을 수득하였으며, 잔류 DVBMO는 단지 0.1%였다.

[0279] 실시예 7

[0280] 임의의 H₂O₂ 또는 NaOH 용액을 첨가하기 전에 물(20.0g, 초기 반응 혼합물에 기초하여 5중량%)을 초기 반응 혼합물에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6의 절차를 반복하였다. 1N NaOH(0.093몰) 총 96.4g을 5시간의 전체 반응 시간 내에 첨가하였다. 후처리 및 용매를 제거하기 위한 증류 후, 조질 생성물의 수율은 75.2g이었다. DVB 전환률은 100%였고, DVBDO 수율은 86%였으며, DVBMO 수율은 2%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 67%였다.

[0281] 실시예 8

[0282] 실시예 8은 pH를 제어하기 위하여 NaOH를 첨가하는 대신에 NaOH 첨가 프로파일을 사용함을 예시한다. 1N NaOH 96.4g을 처음 100분 동안에는 0.11mL/분으로, 이어 나머지 200분 동안에는 0.40mL/분으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7의 절차를 반복하였다. 후처리 및 용매를 제거하기 위한 증류 후, 조질 생성물의 수율은 73.9g이었다. DVB 전환률은 100%였고, DVBDO 수율은 85%였으며, DVBMO 수율은 2%였다. 에폭사이드기의 전체 수율은 부하된 H₂O₂에 기초하여 67%였다.

[0283] 실시예 9

[0284] 실시예 9는 염기성 화합물로서의 중탄산나트륨과 함께 아세토나이트릴을 사용함을 보여준다. 반응기 구성은 가성 소다 첨가 깔때기를 사용하지 않음을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하였다. 1L들이 5구 둥근 바닥 플라스크에 다이비닐벤젠(75.17g, 0.4609몰 DVB, 0.1135몰 EVB), 아세토나이트릴(110.5g, 2.6915몰), 메탄올(262.5g), 및 중탄산칼륨(21.63g, 0.2160몰)을 넣었다. 25°C에서 혼합물을 격렬하게 교반하면서, 51% H₂O₂ 용액(89.8g, 1.3458몰)을 첨가하기 시작하였다. 반응 온도를 25°C로 유지하면서 120분간에 걸쳐 H₂O₂를 첨가하였다. 피옥사이드 공급이 종결된 후, 혼합물을 25°C에서 추가로 20시간동안 교반한 다음에는, 피옥사이드가 1.50 중량%였다. 온도를 1시간에 걸쳐 45°C까지 점진적으로 높인 다음, 45°C에서 추가로 2시간동안 유지시켰는데, 이 때 잔류하는 피옥사이드는 0.45%였다. 혼합물을 물 500mL로 희석시키고 클로로폼 200g으로 3회 추출하였다. 합쳐진 추출물을 물 150g으로 3회 세척하여, GC 내부 기준물 분석에 기초하여 미반응 DVB 0.06g, 미반응 EVB 0.19g, EVBO 15.41g, DVBMO 5.86g 및 DVBDO 61.79g을 함유하는 조질 생성물 637g을 수득하였다. 미반응 DVB는 초기 DVB의 0.1%였다. DVBDO 수율은 83%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 9%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 69%였다.

[0285] 실시예 10

[0286] 실시예 1에 기재된 절차를 이용하여, 1N NaOH를 첨가함으로써 pH를 11.0±0.2로 제어하면서 메탄올 용매(232g) 중에서 DVB(58.0g, 0.3564몰 DVB, 0.0877몰 EVB), 아세토나이트릴(105.37g, 2.5618몰) 및 51% H₂O₂(85.42g, 1.2809몰)를 반응시켰다. 미반응 DVB는 초기 DVB의 0.1%였다. DVBDO 수율은 77%였고, DVBMO 수율은 부하된 DVB에 기초하여 6%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBMO 및 DVBDO 모두를 합함)은 부하

된 H₂O₂에 기초하여 51%였다.

[0287] 실시예 1 내지 10의 조건 및 결과가 하기 표 I에 요약된다.

[0288] [표 I]

실시예 #	염기성 화합물	나이트릴 ^a	H ₂ O ₂ /C=C 당량	pH ^b	온도 (°C)	반응 시간 (시간)	H ₂ O ₂ 전환률 (%)	DVB 전환률 (%)	DVBMO 수율 (%) ⁱ	DVBDO 수율 (%) ⁱ	에폭사이드 수율 (%) ^e
1	NaOH	ACN	0.75	11.0 - 11.2	50	5	99.2	89.2	43	33	74
2	NaOH	ACN	1.06	11.0 - 11.2	50	4	96.0	99.0	19	65	71
3	NaOH	ACN	1.30	11.0 - 11.2	50	5	98.3	99.9	7	78	63
4	NaOH	ACN	1.30	10.3 - 10.4	50	5	95.3	100	4	81	65
5 ^c	NaHC O ₃	BN	1.05	nd ^h	25-45 ^e	22	93.3	99.7	13	81	97
6	NaOH	ACN	1.30	10.0 - 10.1	50	6	91.9	100	2	88	69
7 ^c	NaOH	ACN	1.30	10.0 - 10.1	50	5	97.0	100	2	86	67
8 ^d	NaOH	ACN	1.30	9.5-10.8	50	5	96.2	100	2	85	67
9 ^f	KHCO ₃	ACN	1.30	9.5-11.3	25-45 ^f	25	95.2	99.9	9	83	69
10	NaOH	ACN	1.60	11.0 - 11.2	50	4.5	98.7	99.9	6	77	51

^aACN = 아세토나이트릴, BN=벤조나이트릴.

^b이는 pH 미터로부터 표시된 pH이다.

^c실시예 7은 초기 반응 혼합물에 첨가된 물 5%를 가졌다.

^d실시예 8은 초기 반응 혼합물에 첨가된 물 5%를 가졌고 pH 제어를 이용하지 않았다. 대신, 1N NaOH를 0분에서 100분까지는 0.11mL/분으로, 200분에서 300분까지는 0.40mL/분으로 첨가하였다.

^e실시예 5 - 25°C에서 19시간동안, 이어 45°C에서 1.5시간동안 반응시켰다.

^f실시예 9 - 25°C에서 22시간동안, 이어 45°C에서 2.5시간동안 반응시켰다.

^e부하된 전체 과산화수소에 기초한 에폭사이드기(에틸비닐벤젠 옥사이드, 다이비닐벤젠 모노옥사이드, 및 다이비닐벤젠 다이옥사이드의 합)의 % 수율.

^hnd="결정되지 않음".

ⁱ부하된 DVB에 기초한 DVBMO 및 DVBDO % 수율.

[0289]

[0290]

하기 실시예 11 내지 15 및 대조예 A 및 B는 본 발명을 상세하게 추가로 예시하지만, 본 발명의 영역을 한정하는 것으로 간주되어서는 안된다. 실시예 11 내지 15 및 대조예 A 및 B에 사용되는 원료 물질은 다음과 같다: 다이비닐벤젠(DVB), 80% 또는 95% 순도, (더 다우 케미칼 캄파니에서 취득함); 이네오스 케미칼 캄파니(INEOS chemical company)에서 취득되는 아세토나이트릴(고 순도); 피셔 사이언티픽으로부터 취득되는 메탄올(공업 등급); 유니발(Univar)에서 취득되는 과산화수소 수용액-35중량%; 및 피셔 사이언티픽으로부터 취득되는, 50% 가성 소다를 희석시킴으로써 제조되는 수산화나트륨(NaOH) 수용액, 4중량%.

[0291]

실시예 11 내지 15 및 대조예 A 및 B에서의 수율은 다음과 같이 계산하였다:

[0292]

부하된 다이비닐벤젠에 기초한 % DVBDO 수율

[0293]

내부 기준물 기체 크로마토그래피(GC) 방법에 의해 측정된, 취득된 최종 반응 생성물(클로로폼 추출 또는 물 세척 없음)의 중량 및 반응 생성물에 존재하는 DVBDO의 중량비로부터, DVBDO의 수율(g)을 계산하였다. 부하된 다이비닐벤젠에 기초하여 DVBDO의 % 수율을 계산하는데 사용된 수학적식은 다음과 같이 기재될 수 있다:

[0294]

DVBDO 수율(g)=(반응 생성물의 중량)×(반응 생성물중 DVBDO의 중량비).

[0295]

부하된 DVB에 기초한 이론적인 DVBDO의 수율(g)=[(부하된 DVB 시약의 중량)×(시약중 DVB의 중량비)/(130.2g DVB/몰)]×162.2g DVBDO/몰.

[0296]

DVBDO 수율(%)=(DVBDO 수율, g/이론적인 DVBDO 수율, g)×100%.

[0297]

부하된 과산화수소에 기초한 에폭사이드의 % 수율

- [0298] 생성되는 총 에폭사이드(몰)=[(생성된 DVBD0, g)/(162.2g/몰)]×2+(생성된 EVBO, g)/(148g/몰)+(생성된 DVBD0, g)/(146g/몰)].
- [0299] 여기에서, 생성된 DVBD0, EVBO 및 DVBM0 질량은 GC 중량% 분석에 의해 결정된 성분의 중량비를 곱한 최종 반응 생성물의 중량으로부터 결정되었다.
- [0300] 부하된 과산화수소에 기초한 에폭사이드의 % 수율=[(생성된 총 에폭사이드, 몰)/부하된 과산화수소, 몰]×100%.
- [0301] 실시에 11
- [0302] 본 실시예 11에 사용된 다이비닐벤젠 원료 물질은 DVB 80% 및 EVB 20%를 함유하였다. 1L들이 5구 둥근 바닥 플라스크에 다이비닐벤젠(80g, 0.4916몰 DVB, 0.1210몰 EVB), 아세토나이트릴(117.85g, 2.8709몰), 메탄올(160.0g) 및 물(17.9g)을 넣었다. 반응 플라스크에는 실시예 1에 기재된 바와 같이 pH 미터가 설치되었다. 혼합물을 격렬하게 교반하면서, 생성된 용액을 45℃로 가온하였는데, 이 때 35% H₂O₂를 0.58g/분 유속으로 첨가하기 시작하였고, 이 첨가는 가해지는 H₂O₂ 용액 총 139.0g(1.4355몰)에 대해 4시간동안 지속되었다. H₂O₂ 첨가를 개시한지 14분 후에 4.0중량% NaOH 용액의 동시 적가를 개시하였는데, 총 5시간의 반응 시간동안 10.0±0.1의 pH를 유지하도록 NaOH 첨가 속도를 제어하였다. 요구되는 NaOH 용액의 총 중량은 113.1g(0.1131몰)이었다. 반응 온도를 105분에 50℃까지 반응열로부터 점진적으로 높인 다음, 온도를 나머지 반응 동안 50℃에서 유지시켰다. 5시간째에 GC 분석을 위해 반응의 샘플을 채취한 다음, 주위 온도(약 22℃)로 냉각시켰다. 혼합물을 반응기로부터 방출시켜 반응 생성물 592g을 수득하였다. DVB의 전환률은 100%였고, H₂O₂ 전환률은 92.8%였다. DVBD0 수율은 80%였고, DVBM0 수율은 1%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM0 및 DVBD0 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 61%였다.
- [0303] 실시에 12
- [0304] 혼합물의 pH를 10.5로 제어한 것을 제외하고는 실시예 11의 절차를 반복하였다. 다이비닐벤젠(75.0g, 0.4609몰 DVB, 0.1135몰 EVB), 아세토나이트릴(110.5g), 메탄올(150g), 물(16.7g)을 먼저 넣은 다음 35% H₂O₂(130.3g, 1.3458몰)를 4시간에 걸쳐 첨가하였다. 4중량% NaOH(168.2g, 0.202몰)를 적가함으로써 4.7시간의 전체 반응 시간동안 pH를 10.5±0.1로 제어하였다. 반응이 종결된 후, DVB 전환률은 99.9%였고, H₂O₂ 전환률은 96.2%였다. DVBD0 수율은 66%였고, DVBM0 수율은 2%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM0 및 DVBD0 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 51%였다.
- [0305] 대조예 A
- [0306] 혼합물의 pH를 11.0으로 제어한 것을 제외하고는 실시예 11의 절차를 반복하였다. 이 대조예 A는 반응 동안 너무 높은 pH에서 작업하는 단점을 예시한다. 다이비닐벤젠(80g, 0.4916몰 DVB, 0.1210몰 EVB), 아세토나이트릴(117.85g, 2.8709몰), 메탄올(160.0g) 및 물(17.9g)을 반응기에 첨가한 후 4시간에 걸쳐 35% H₂O₂(139.0g, 1.4355몰)를 첨가하였다. 4중량% NaOH(246.5g, 0.2465몰)을 14분부터 220분까지 적가한 후, 220분부터 270분(이 때 반응이 중단됨)까지 25중량% NaOH(18.0g, 0.1125몰)를 적가함으로써 pH를 11.0으로 제어하였다. 눈에 보이는 고체(폴리-DVB 유형의 중합체로 확인됨)가 반응 혼합물에 존재하였다. DVB 전환률은 98.0%였고, H₂O₂ 전환률은 98.7%였다. DVBD0 수율은 32%였고, DVBM0 수율은 11%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM0 및 DVBD0 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 30%였다.
- [0307] 실시에 13
- [0308] 이 실시예 13에서는, 혼합물의 pH를 9.5로 제어한 것을 제외하고는 실시예 11의 절차를 반복하였다. 다이비닐벤젠(80.0g, 0.4916몰 DVB, 0.1210몰 EVB), 아세토나이트릴(117.9g), 메탄올(160g) 및 물(17.9g)을 넣은 후, 4시간에 걸쳐 35% H₂O₂(139.0g, 1.4355몰)를 첨가하였다. 4중량% NaOH(86.0g, 0.086몰)를 적가함으로써 5시간의 총 반응 시간동안 pH를 9.5±0.1로 제어하였다. 반응이 종결된 후, DVB 전환률은 99.9%였고, H₂O₂ 전환률은 89.0%였다. DVBD0 수율은 83%였고, DVBM0 수율은 1.6%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM0 및 DVBD0 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 62%였다.
- [0309] 실시예 11 내지 13 및 대조예 A의 조건 및 결과는 아래 표 II에 요약된다.

[0310] [표 11]

실시예 #	pH ^a	NaOH / H ₂ O ₂ 몰 ^b	온도 (°C)	반응 시간 (시간)	H ₂ O ₂ 전환률 (%)	DVB 전환률 (%)	DVB 에 기초한 DVBMO 수율 (%)	DVB 에 기초한 DVBMO 수율 (%)	H ₂ O ₂ 에 기초한 에폭사이드 수율(%)
13	9.5 ±0.1	0.060	45-50	5.0	89.0	99.9	2	83	62
11	10.0 ±0.1	0.079	45-50	5.0	92.8	100	1	80	61
12	10.5 ±0.1	0.125	45-50	4.7	96.2	99.9	2	66	51
대조예 A	11.0 ±0.1	0.250	45-50	4.5	98.7	98.0	11	32	30

^a 이는 pH 미터로부터 표시되는 pH를 나타낸다. 전체 반응 동안 pH를 이 범위로 유지하였다.

^b 전체 반응 기간 동안 첨가된 H₂O₂ 총 몰당 첨가된 NaOH 총 몰.

[0311]

[0312]

90° 간격의 1인치(2.5cm) 배플 4개가 설치된 30갤런(114L)들이 스테인레스 강 반응기[20인치(51cm) I.D., 20인치(51cm) 직벽, 24.75인치(63cm) 높이]에서 실시예 14 및 대조예 B를 제조하였다. 반응기에 재킷을 덮고, 재킷을 통해 순환되는 열 전달 유체의 온도를 제어함으로써 온도 제어를 달성하였다. 반응기에는 응축기, 즉 4인치(10cm)×48인치(122cm)의 곧은 관을 설치하였다. 응축기는 반응 동안 0°C로 설정하였다. 시간에 따른 중량 변화를 측정하기 위해 저울 위에 각각 위치시킨 별도의 공급 용기로부터 과산화수소 용액 및 NaOH 용액을 칭량 해넣었다. 200rpm에서 작동되는 12인치(30.5cm) A-310 임펠러로 진탕하였다. 5% 산소와 나머지 질소로 이루어진 기체 혼합물을 반응 혼합물의 액상으로 연속적으로 도입하였다. 기체 혼합물을 0.9scfm(25.5L/분)의 유속으로 침지 관을 통해 액체 층으로 도입하였는데, 이는 1분당 약 0.25회의 턴오버(turnover)를 제공하였다.

[0313]

실시예 14

[0314]

본 실시예 14는 DVB의 자유 라디칼 중합을 최소화하기 위해 사용되는 억제제 프로스타브(PROSTAB)TM 5415를 다수회 첨가하는 상기 기재된 114L들이 반응기에서의 반응의 규모 키우기를 예시한다. 프로스타브 5415는 바스프 코포레이션(BASF Corporation)에서 시판중인 억제제이다. 프로스타브 5415는 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트이다.

[0315]

pH 9.5 내지 10에서의 소규모 실험실 작동에서는 자유 라디칼 중합이 관찰되지 않았다. 그러나, 이들 조건을 30갤런(114L)들이 스테인레스 강 반응기로 규모를 키우면 자유 라디칼 중합이 관찰되었다. DVB 원료 물질에 존재하는 억제제에 덧붙여, 가열하기 전에 초기 반응 혼합물에 추가적인 프로스타브 5415를 첨가하고, 30분의 시간 간격 후 프로스타브 5415를 첨가하여 이 공정에서 소비되는 프로스타브 5415를 보충하였다.

[0316]

다이비닐벤젠 원료 물질은 DVB 94% 및 EVB 4%를 함유하였으며, 프로스타브 5415 1500ppm 및 4-3급-뷰틸 카테콜(TBC) 1000ppm이 중합 억제제로서 존재하였다. 상기 기재된 30갤런(114L)들이 스테인레스 강 반응기에 다이비닐벤젠(10750g, 77.34몰 DVB, 2.976몰 EVB), 아세토나이트릴(17178g, 418.48몰), 메탄올(21500g), 프로스타브 5415 고체(26.9g, 0.0527몰) 및 물(2472g)을 넣었다. 5% 산소 및 나머지의 질소 기체를 0.9scfm(25.5L/분)으로 액체 층으로 도입하기 시작하였다. 혼합물을 200rpm으로 교반하면서 생성되는 용액을 45°C로 가온하였고, 이 때 35% H₂O₂를 약 87g/분의 유속으로 첨가하기 시작하여, 총 20997g(216.1몰)의 H₂O₂를 4시간동안 지속적으로 첨가하였다. H₂O₂ 첨가를 개시한지 10분 후에 4.0중량% NaOH 용액의 동시 첨가를 개시하였다. 하기 유속 프로파일을 사용하여 반응 전체에 걸쳐 NaOH 용액을 첨가하였다:

반응 시간	유속(g/분)	소정 기간동안 첨가된 총 NaOH 용액(g)	전체 NaOH에 대한 %
10 내지 200분	24.1	4286.5	33.2
200 내지 300분	86.3	8627.5	66.8

[0317]

[0318]

첨가된 4중량% NaOH 용액의 총량은 12914g(12.91몰)이었다. 가열하기 전에 첨가된 최소량의 프로스타브 5415에 덧붙여, 메탄올중 5중량% 프로스타브 5415의 용액을 하기 표에 기재되는 바와 같이 반응 동안 매 30분마다 첨가하였다.

반응 시간	첨가된 5중량%의 프로스타브 5415(g)
30	484
60	484
90	484
120	322
150	322
180	355
210	161
240	140
270	137

[0319]

[0320]

반응 온도를 45℃에서 50℃로 점진적으로 높인 다음, 나머지 반응 동안 온도를 50℃로 유지시켰다. 반응이 끝나는 시점인 5시간째에 NaOH 공급을 중단하고 여전히 격렬하게 교반하면서 GC 분석을 위해 반응의 샘플을 채취하였다. 최종 반응 혼합물의 총 중량은 83751g이었고, 이는 GC 분석에 기초하여 DVBD 12.93중량%, 적정에 기초하여 H₂O₂ 0.69중량% 및 GPC에 의해 중질 성분 0.48중량%를 함유하였다. DVB 전환률은 99.9%였고, H₂O₂ 전환률은 92.1%였다. DVBD 수율은 85%였고, DVBM 수율은 1.6%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM 및 DVBD 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 64%였다.

[0321]

대조예 B

[0322]

임의의 추가적인 프로스타브 5415를 반응 혼합물에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 14에 이용된 것과 동일한 절차 및 원료 물질을 이 대조예 B에서 사용하였다. 다이비닐벤젠 원료 물질은 DVB 94% 및 EVB 4%를 함유하였으며, 프로스타브 5415 1500ppm 및 4-3급-뷰틸 카테콜(TBC) 1000ppm이 중합 억제제로서 존재하였다. 상기 기재된 30갤런(114L)들이 스테인레스 강 반응기에 다이비닐벤젠(10752g, 77.318몰 DVB, 2.977몰 EVB), 아세트 나이트릴(17178g, 418.48몰), 메탄올(21521g) 및 물(2472g)을 넣었다. 5% 산소와 나머지의 질소 기체를 0.9scfm(25.5L/분)으로 액체 증으로 도입하기 시작하였다. 혼합물을 200rpm으로 교반하면서, 생성된 용액을 45℃로 가온하고, 이 때 35% H₂O₂를 약 82g/분의 유속으로 첨가하기 시작하였는데, 이 첨가는 총 20508g(211.0몰 H₂O₂)에 대해 4.2시간동안 지속되었다. H₂O₂ 첨가를 개시한지 10분 후에 4.0중량% NaOH 용액의 동시 첨가를 개시하였다. 하기 유속 프로파일을 이용하여 반응 전체에 걸쳐 NaOH 용액을 첨가하였다.

[0323]

반응 시간	유속(g/분)	소정 기간동안 첨가된 총 NaOH 용액(g)	총 NaOH에 대한 %
10 내지 200분	24.2	4608.5	34.8
200 내지 300분	86.3	8627.5	65.2

[0324]

첨가된 4중량% NaOH 용액의 총량은 13236g(13.2몰)이었다. 반응 온도를 45℃에서 50℃로 점진적으로 높인 다음, 나머지 반응 동안 온도를 50℃로 유지시켰다. 30분부터 시작하여 반응 샘플에서 고체(중합체)가 관찰되었다. 반응이 끝나는 시점인 5시간째에 NaOH 공급을 중단하고 여전히 격렬하게 교반하면서 GC 분석을 위해 반응의 샘플을 채취하였다. 최종 반응 혼합물의 총 중량은 83237g이었고, 이는 GC 분석에 기초하여 DVBD 9.3중량%, 적정에 기초하여 H₂O₂ 1.05중량% 및 GPC 분석에 의해 중질 성분 1.73중량%를 함유하였다. DVB 전환률은 100%였고, H₂O₂ 전환률은 87.8%였다. DVBD 수율은 63%였고, DVBM 수율은 0.7%였다. 에폭사이드기의 전체 수율(세 가지 생성물 EVBO, DVBM 및 DVBD 모두를 합함)은 부하된 H₂O₂에 기초하여 47%였다.

[0325]

실시예 14 및 대조예 B의 조건 및 결과는 하기 표 III에 요약된다.

[0326]

[표 III]

실시예 #	DVB 원료 물질중 프로스타브 5415(ppm)	첨가된 추가적인 프로스타브 5415 ^a (ppm)	H ₂ O ₂ 전환률 (%)	DVB 전환률 (%)	DVB에 기초한 DVBM 수율 (%)	DVB에 기초한 DVBM 수율 (%)	H ₂ O ₂ 에 기초한 에폭사이드 수율(%)
14	1500	15944	92.1	99.9	2	85	64
대조예 B	1500	0	87.8	100.0	1	63	47

[0327]

^a DVB 원료 물질의 중량에 기초한, 반응 동안 첨가된 총 프로스타브 5415(ppm, 중량).

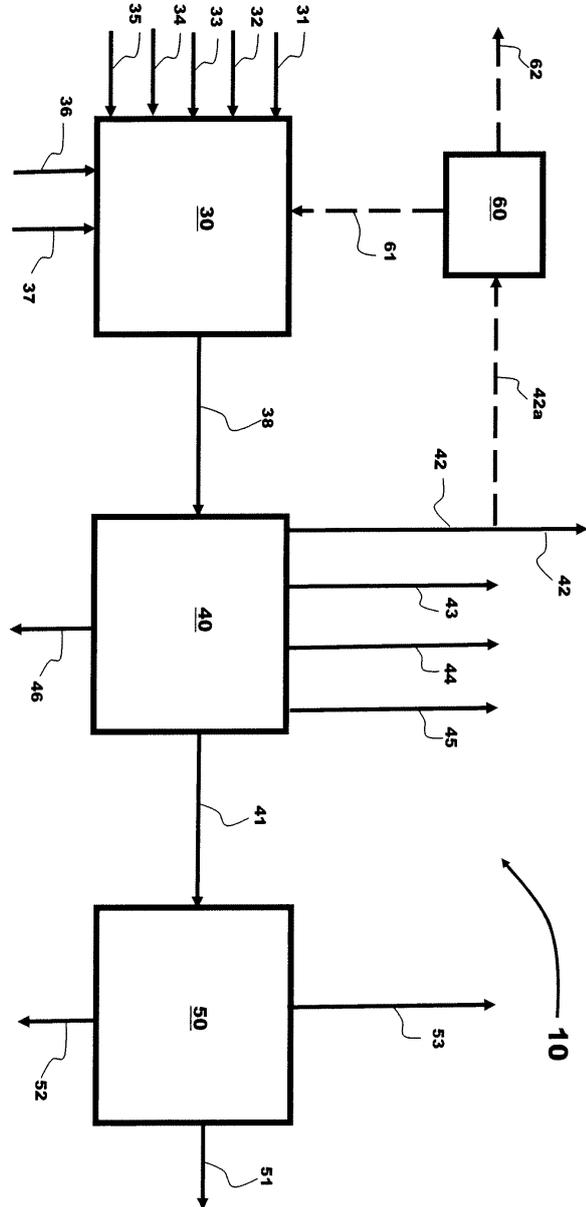
[0328]

본 발명의 방법은 인용된 표를 비롯하여 상기 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지 않는다. 그보다는, 이들 실

시에 및 그에 인용된 표는 본 발명의 방법의 예시이다.

도면

도면1



도면2

