

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97127389

※ 申請日期：97.7.18

※IPC 分類：C70 31/12 (2006.01)

303/06

C86 59/22

C86 63/00

一、發明名稱：(中文/英文)

用於環氧化粗製多元烯的方法

PROCESS FOR EPOXIDIZING CRUDE POLYENES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

福林 安娜 / FORLIN, ANNA

國 籍：(中文/英文)

義大利 / ITALY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/07/20、 60/951,108

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於用於粗製多元烯，尤其粗製多環系多元烯，諸如二環戊二烯(DCPD)之環氧化反應的方法。

【先前技術】

發明背景

用於烯類之環氧化反應之許多方法係已知且可使用多種不同反應或觸媒系統。在以鉬、鎢或釩為主之觸媒的存在下，使用有機氫過氧化物在均相液相中進行烯類之環氧化反應係以工業方式進行。然而，環氧化物製造會連帶形成等量或甚至更大量之相當於該氫過氧化物之醇，且利用或再循環該醇之必要大大地限制本方法之工業用途。據此，對於用於烯類之更直接環氧化反應之替代性方法的研發日益增多。

用於使烯類進行氧化反應以產生環氧化物的另一種方法為使用過氧化氫(H_2O_2)所進行之反應。本方法業經建議用於各種環氧化反應，因為該氧化劑尤其在顯著減少環境污染的用途上具正面意義。由於過氧化氫對烯類之活性太低，有時甚至完全無活性，所以必需在有機溶劑中使用活化劑，通常為有機酸，諸如甲酸、乙酸等，以促進該氧化反應。該等酸可當場在該反應介質內形成過氧酸，該等過氧酸為實際的環氧化劑。這些方法似乎亦不特別有效，因為其很難獲得該等過氧酸且由於該等環氧化物在酸性介質

中具不安定性，因此需要不方便的製程條件。而且，過氧
酸之使用亦遭受其它缺點，諸如反應慢、製程安全性爭議、
設備腐蝕、試劑的高成、及起因於該過氧酸之還原反應之
大量羧酸的回收及清除。

- 5 就多環系多元烯，例如DCPD，之環氧化反應而言，僅
有幾種工業方法，該等方法主要使用過氧酸(例如過氧乙
酸)。因此較佳使用有效的方法，其中多元烯且尤其各環系
多元烯，諸如DCPD，可藉不需要使用有機過氧酸且可提供
雙鍵之高轉化率(更詳細地，該產物之高環氧化物環含量)
10 之簡單、不複雜且花費不多的方法而環氧化。該方法亦較
佳可使用未加工的、未純化且因此，相當價廉之多元烯原
料且仍然可提供高雙鍵轉換率。進一步有利的是，該方法
可得到呈液體形式之環氧化產物。更明確地，若該環氧化
產物為液體，則可加速該產物形成環氧樹脂之熟化。而且，
15 該方法應該最好不會產生或僅產生少量之重副產物。

【發明內容】

發明概要

- 本發明提供一種用於粗製多元烯之環氧化反應的方法。
該方法包括在以多金屬氧酸根為主之催化系統的存在
20 下，使含一或多種選自多元烯及其寡物(其包括共寡聚物)
之化合物之不飽和烴的混合物與水性過氧化氫進行反應，
其中以單體多元烯為基準計，該等化合物之總濃度為約20
至約95重量%(亦即處理該等寡聚物就如同其係為數種單體
多元烯一般)。

在本方法之一方面中，該混合物可包含一或多種選自多環系多元烯及其寡聚物與共寡聚物之化合物，以單體多環系多元烯為基準計，該等化合物之總濃度不超過約94重量%。

- 5 在本方法之另一方面中，該一或多種化合物可包含至少一選自二環戊二烯及其寡聚物與共寡聚物之化合物。

在本方法之又另一方面中，該一或多種化合物可以以至少約70重量%之總濃度存在。

- 10 在本方法之又另一方面中，該混合物可包括(a)每一分子含有平均自約5至約55個碳原子且多環系多元烯之含量不超過約94重量%之不飽和烴、及/或(b)具有自4至約18個碳原子之烴二烯的一或多種寡聚物及/或共寡聚物，該等(共)寡聚物主要含至少約6重量%不同於多環系多元烯之二烯。

- 15 在本發明該方法之另一方面中，該混合物可包含一或多種選自以下之不飽和烴：環戊烯、環己烯、2-甲基-2-丁烯、丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、環己二烯、環戊二烯、二環戊二烯、甲基二環戊二烯、二甲基二環戊二烯、萜烯(limonene)、雙戊烯、1,3-戊二烯之直鏈及環系二聚物、原冰片烯(norbornene)、原冰片二烯、亞乙基原冰片烯、及一
20 或多種這些不飽和烴之二聚物、共二聚物、寡聚物及共寡聚物。

在又另一方面中，該混合物可包含自約70至約94重量%二環戊二烯。該混合物可進一步包含自約6至約30重量%一或多種C₉-C₁₂二聚物及/或一或多種C₄-C₆二烯之共二聚

物且可另外包含(i)至高約7重量%一或多種 C_{14} - C_{18} 三聚物及/或一或多種 C_4 - C_6 二烯之共三聚物、及/或(ii)至高約10重量%一或多種選自脂肪族及環脂肪族二烯烴之化合物。

5 在本方法之另一方面中，該混合物可包含自約20至約70重量%二環戊二烯，自約1至約10重量%一或多種 C_9 - C_{12} 二聚物及/或一或多種 C_4 - C_6 二烯之共二聚物，自0至約10重量%一或多種 C_4 - C_6 二烯之寡聚物、及達到100重量%之差額的一或多種選自 C_4 - C_6 烷類、烯類及不同於DCPD之二烯類的化合物。

10 在本方法之另一方面中，該混合物可包含自約30至約70重量%至少一種 C_4 - C_6 二烯及視需要選用之至高約10重量%一或多種 C_9 - C_{12} 二聚物及/或一或多種 C_4 - C_6 二烯之共二聚物、及達100重量%之差額的一或多種選自 C_4 - C_6 烷類、烯類及不同於 C_4 - C_6 二烯之二烯類的化合物。以非限定性實例說明，該至少一種 C_4 - C_6 二烯可包含1,3-戊二烯及/或異戊二烯。

在本方法之另一方面中，該環氧化反應可以於小於約5之pH下進行。例如至少在開始時(且較佳該反應從頭至尾)，該反應可以於自約3.5至約4.5之pH下進行。更明確地，該反應可以在緩衝劑存在下進行。以非限定性實例說明，
20 該緩衝劑可包括以下之混合物：(a)鎢酸鹽化合物；(b)磷酸化合物；及(c)至少一種無機鹼。該至少一種無機鹼可選自，例如鹼及鹼土金屬化合物，諸如鹼及鹼土金屬氫氧化物。

在另一方面中，可以於自不低於約 10°C ，例如不低於約 50°C 且不高於約 100°C ，例如不高於約 75°C 之溫度，例如

於不低於約60°C且不高於約65°C之溫度下進行該反應。

在本發明方法之又另一方面中，該以多金屬氧酸根為主之催化系統可包含至少一選自Ti、Re、Mo、V、W及Mn之金屬。例如該催化系統可包含W且更詳細地，可包含W/
5 側氧基/過側氧基錯合物。此種錯合物之非限制性實例為下式化合物



其中該基團R獨立代表具有自1至約24個碳原子之烴基。

在本方法之又另一方面中，該反應可以在溶劑存在下
10 進行。以非限制性實例說明，該溶劑可包含一或多種烴溶劑且更詳細地，一或多種選自鹵化烴、環脂肪族烴、及芳香族烴之溶劑。

在本方法之另一方面中，相對於存在於該混合物中之所有雙鍵的完全環氧化所需之理論量，可使用至高約20%
15 之化學計量比過剩的該過氧化氫。

在另一方面中，可以於自約50°C至約70°C之溫度下添加該過氧化氫至該混合物，費時至少約30分鐘，例如至少約60分鐘至不超過約180分鐘，例如不超過約120分鐘。

在另一方面中，存在於該混合物中之至少約80%，例
20 如至少約85%、至少約90%、至少約95%或甚至至少約98%所有可環氧化雙鍵可藉本方法而轉化。

在又另一方面，本方法可得到非固體(且較佳為液體)反應產物。

本發明亦提供一種製備可熟化環氧樹脂組成物之方

法。該方法包括合併得自如前述之本發明方法(包括其各種方面)的環氧化產物、及熟化劑。以非限制性實例說明，該熟化劑可包括甲基四氫酞酸酐(MTHPA)、六氫酞酸酐(HHPA)、及甲基六氫酞酸酐(MHHPA)。

- 5 本發明亦提供一種可熟化環氧樹脂組成物，其包含得自如上述之本發明方法(包括其各種方面)之環氧化產物、及熟化劑。

 本發明進一步提供一種熟化環氧樹脂，其係藉使用熟化劑熟化得自如上述之本發明方法(包括其各種方面)的環
10 氧化產物而獲得。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

- 文中所示之細節係作為實例且僅用以闡明性討論本發明之實施例並以為提供咸信是本發明之原則及概念方面
15 之最有用且容易被充份理解的說明來表示。關於這方面，並未試圖以比本發明之基本瞭解所必需的描述更詳細的方式描述本發明之實施例，該描述文使熟悉本項技藝人知道本發明之幾種形式實際上可具體化之方法。

- 本發明該方法具低地理依存性，因為其僅需要一反應
20 部門及分離部門，且不需要與過氧酸，諸如過氧乙酸(其使用涉及複雜方法、高腐蝕性介質、高能源消耗性等)之製造有關的基礎結構及花費。而且，該方法較不昂貴且其產率優於該過氧酸方法。該方法亦可使用未純化原料。更詳細地，就DCPD而言，該原料最好可含有，例如約70至約94

重量%DCPD。藉使用此種物料流，操作者可獲得於室溫下呈液態之最終環氧化物產物，其係為一項優點，例如若該產物欲經熟化以形成環氧樹脂。本發明該等環氧化產物可作為用以製備其它產物，例如適用於塗料、層合物、複合材料、封裝物、及模製組成物之領域的產物，之中間產物。

本發明該方法適於分別使各種粗製多元烯及多元烯混合物進行環氧化反應，且可得到具有高環氧化物環含量之產物。可最好用於本發明該方法中之進料流(原料)的非限制性實例包括：

10 (a)每一分子含有平均自約6至約55個碳原子且DCPD之含量不超過約94重量%之不飽和烴；

(b)烴二烯之寡聚物及/或共寡聚物，該等二烯包含4至約18個碳原子且包含至少約6重量%不同於DCPD之二烯；及

(c)以任何比率之(a)及(b)的混合物。

15 可用於本發明方法之呈粗製狀態或純化狀態且可單獨使用或呈其2或3種之任何組合的合適不飽和烴之非限制性實例包括環戊烯、環己烯、2-甲基-2-丁烯、丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、環己二烯、環戊二烯、二環戊二烯、甲基二環戊二烯、二甲基二環戊二烯、萼烯、雙戊烯、1,3-戊二烯之直鏈及環系二聚物、原冰片烯、原冰片二烯、亞乙基原冰片烯、一或多種這些不飽和烴之(共)二聚物及(共)寡聚物等。

20

可特別適用於本發明之不飽和烴混合物的實例為DCPD濃縮物，其包含自約70至約94重量%DCPD、自約6

至約30重量% C_{9-12} 二聚物及/或 C_{4-6} 二烯之共二聚物，諸如環戊二烯-異戊二烯、環戊二烯-1,3-戊二烯、環戊二烯-甲基環戊二烯、及/或異戊二烯、1,3-戊二烯、甲基環戊二烯等之二聚物；可視需要選用之至高約7重量% C_{14-18} 三聚物及/或

5 C_{4-6} 二烯之共三聚物；及可視需要選用之至高約10重量%脂肪族二烯烴，諸如1,3-戊二烯、異戊二烯、1,5-己二烯、及/或環系烯烴，諸如環戊二烯、甲基環戊二烯、環戊烯等。

用於製備此等DCPD濃縮物之方法及其更詳細說明文可以在，例如頒予Gebhart等人之美國專利第3,557,239號及頒予

10 Nelson之美國專利等4,167,542號中找到，該等專利之全文在此併入本案以為參考資料。

特別適用於本發明之方法的混合物之另一實例為粗製DCPD物料流，其包含自約20至約70重量%DCPD、自約1至約10重量如上述之 C_{4-6} 二烯的二聚物及/或共二聚物、可

15 視需要選用之至高約10重量% C_{4-6} 二烯的寡聚物及達100%之差額的 C_{4-6} 烷類、及烯類及不同於DCPD之二烯類。

最好可用於本發明方法之混合物的又另一實例為粗製1,3-戊二烯及/或異戊二烯物料流，其包含自約30至約70重量%1,3-戊二烯及/或異戊二烯，可視需要選用之至高10重量

20 % C_{9-12} 二聚物及/或 C_{4-6} 二烯之共二聚物(如上述)及達100%之差額的 C_{4-6} 烷類、烯類及不同於1,3-戊二烯及/或異戊二烯之二烯類。

用於本發明方法之該過氧化氫較佳以水溶液形式使用。水性過氧化氫係以多種濃度，例如自約5至約70重量%

在市面上有售。適用於本發明之較佳水性過氧化氫具有約20至約35重量%，例如約30重量%之濃度。相對於存在於該原料中之可環氧化雙鍵，本發明之該過氧化氫使用量較佳為至少約化學計算量。相對於該原料之雙鍵的完全環氧化反應所需之理論量，較佳使用至高約20%化學計量過剩。

在本發明之該環氧化反應混合物中，以該反應混合物之總重為基準計，該過氧化氫之總使用量通常為自約1至約20重量%、較佳自約4至約16重量%，且更佳自約8至約12重量%。

10 本發明該環氧化反應係在以多金屬氧酸根為主之觸媒存在下進行。該觸媒較佳含有過渡金屬。可作為適用於本發明之環氧化反應的觸媒之化合物較佳選自主要含金屬，諸如Ti、Re、Mo、V、W及Mn之均質及非均質觸媒。該觸媒較佳包含一或多種W/側氧基/過側氧基錯合物。適用於本發明方法之更特佳觸媒實例為兩性第四銨過氧鎢磷酸鹽。

15 以非限制性實例說明，用於本發明之該觸媒可包括一或多種描述在以下參考資料中之觸媒：Journal of Organic Chemistry (1988), 53, pp. 1553-1557;美國專利第4,562,276號、第4,595,671號及第5,274,140號；及歐洲專利申請案EP 1

20 170 291 A1及0 493 778 A1;這些文件之全文明確地在此併入本案以為參考資料。

適用於本發明方法之該觸媒可以呈固體形式，例如根據上述Journal of Organic Chemistry論文中所述之方法所製成之固體；該觸媒可另外呈液體組成物之形式，例如EP 1

170 291 A1中所述之液體組成物。描述在EP 1 170 291 A1中之該催化系統包括含鎢化合物、第四鎢鹽及無機酸之組成物。

可用於適用於本發明之該環氧化觸媒的該等鎢化合物
5 可選自，例如含鎢無機酸及這些酸之鹽。含鎢酸及其鹽之非限制性特定實例包括鎢酸(wolframic acid)及其鹽，例如鎢酸鈉、鎢酸鉀、鎢酸鋰、鎢酸銨；十二鎢酸鹽、十二鎢酸鈉、十二鎢酸鉀及十二鎢酸銨；雜多酸及其鹽；例如磷鎢酸、磷鎢酸鈉、矽鎢酸、矽鎢酸鈉、磷釩鎢酸；及磷鉬
10 鎢酸。該等含鎢酸及其鹽較佳包含鎢酸、鎢酸鈉、鎢酸鉀、及磷鎢酸中之至少一種。上述鎢化合物可單獨或以其2或多種之混合物形式使用。

以該反應混合物之總重為基準計，適用於本發明方法之觸媒的該鎢化合物(群)使用量較佳為自約0.0007重量%
15 至約5重量%、更佳為自約0.002重量%至約3重量%。

可用於本發明方法之環氧化觸媒的該等第四鎢鹽之非
限制性實例包括鹵化第四銨，例如氯化三辛基甲基銨、氯化三癸基甲基銨、溴化三辛基甲基銨、氯化苄基二甲基四
20 癸基銨、氯化苄基三乙基銨、氯化二甲基二月桂基銨、氯化苄基三丁基銨、碘化苄基三丁基銨及氯化苄基三甲基銨；硫酸氫第四銨，諸如硫酸氫三辛基甲基銨；過氯酸第四銨，例如過氯酸三辛基甲基銨；磷酸二氫第四銨，例如磷酸二氫三辛基甲基銨；硝酸第四銨，例如硝酸三辛基甲基銨；矽氟酸氫第四銨，例如矽氟酸氫三辛基甲基銨；及

乙酸第四銨，例如乙酸三辛基甲基銨。更特佳為鹵化第四銨，特別為可單獨或一起使用之氯化三辛基甲基銨及氯化三癸基甲基銨。

以該反應混合物之總重為基準計，該環氧化觸媒中之第四鎢鹽的含量可以是，例如自約0.0003至約4重量%且較佳自約0.003至約2.5重量%。

可用於本發明方法之該環氧化觸媒的無機酸非限制性實例包括磷酸、硫酸、鹽酸、過氯酸、六氟矽酸、硝酸及四氟矽酸。就該環氧化觸媒而言，較佳使用磷酸及硫酸，更佳使用磷酸。上述無機酸可單獨或以其2或多種之混合物形式使用。以該反應混合物之總重為基準計，該環氧化觸媒中之無機酸含量可以是，例如自約0.001至約5重量%且較佳自約0.005至約3重量%。

適用於本發明方法之觸媒更佳可以是如J. Org. Chem. 1988, 53, 1553-1557中所述且由下式闡明之觸媒：



其中該等R基團獨立代表具有自1至約24個碳原子之烴基(例如烷基)。上式中之該等R基團的非限制性實例包括烷基，諸如CH₃、C₆H₁₃、C₈H₁₇、C₁₆H₃₃及C₁₈H₃₇。該等R基團通常包括至少一個且較佳至少兩個含至少約6個碳原子之烴基(例如烷基)。而且，在這4個R基團中之碳原子總數較佳為至少約24個。在上文觸媒化學式中之R₄N⁺基團的非限制性實例包括(a) [(C₆H₁₃)₄N]⁺、(b) [(C₈H₁₇)₃NCH₃]⁺及(c) {[C₁₈H₃₇ (76%) + C₁₆H₃₃ (24%)]₂N(CH₃)₂}⁺。

適用於本發明該環氧化反應之較佳觸媒為含上述(c)類型之陽離子的觸媒且以該反應混合物之總重為基準計，其使用量通常為自約0.1至約1.5重量%，較佳自約0.2至約1.2重量%且更佳自約0.4至約1重量%。

- 5 較佳藉控制該反應介質之pH，諸如藉添加緩衝劑溶液至該反應介質，而進行本發明之環氧化反應。控制該pH可顯著改善產率及/或可顯著減少重副產物之形成。

在該環氧化反應進行期間，較佳添加緩衝劑至該反應混合物以維持該反應混合物之pH在約5以下。更詳細地，就
10 其中環氧化物傾向容易進行配催化性水解之特定多元烯而言，最佳於適以實質上防止該對應環氧化物產生開環反應之水性相的pH下進行該反應。

- 在一較佳方面中，該緩衝劑可包含包括以下3種物質之組份的混合物：(a) 用於協助維持該觸媒之活性之鎢酸鹽；
15 (b) 無機酸，較佳為亦用於協助維持該觸媒之活性的磷酸；及(c)用於維持該反應混合物之Ph的鹼及/或鹼土金屬鹽及/或銨化合物。

該緩衝劑之組份(a)可以是上述有關於該環氧化觸媒之鎢化合物。組份(a)較佳包括 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2WO_4 、
20 $[\text{NH}_4]_2\text{WO}_4$ 中之一或多種。組份(a)：環氧化觸媒之莫耳比較佳為自約0：1至約5：1。

該緩衝劑之組份(b)可以是上述有關於該觸媒之任何無機酸。組份(b)較佳包含 H_3PO_4 或基本上由其組成。組份(b)：環氧化觸媒之莫耳比較佳為自約0：1至約30：1。

該緩衝劑之組份(c)可以是，例如水性鹼溶液。例如該水性鹼溶液可包含一或多種選自鹼、及鹼金屬與鹼土金屬之鹼性化合物。該水性鹼溶液之pH值高於約7，較佳至少約8，更佳至少約10。又更佳至少約11。

- 5 可存在於該水性鹼溶液中之該等鹼性化合物的非限制性實例包括鹼金屬(例如Li、Na及K)之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及亞硫酸鹽；及鹼土金屬(例如Mg、Ca及Ba)之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及亞硫酸鹽。較佳使用該等鹼金屬之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及亞硫酸鹽，且更佳
- 10 使用該等鹼金屬之氫氧化物。適用於組份(c)之該等鹼性化合物的特定及非限制性實例包括氫氧化銨、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鎂、氫氧化鋇、氫氧化鈣、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、亞硫酸鉀及
- 15 亞硫酸鈉。在該緩衝劑中較佳使用氫氧化銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀及亞硫酸鈉，更佳使用氫氧化銨、氫氧化鈉及氫氧化鉀。該等鹼性化合物可單獨或以其2或多種之混合物形式使用。

- 組份(c)之使用量較佳足以使該水性相之pH變成自約3.5至約4.5，例如約4。較佳以自約5:1至約20:1之組份(c):
- 20 環氧化觸媒之莫耳比使用組份(c)。

本發明該環氧化反應最好可選擇性在惰性溶劑內進行。可用於本方法之合適惰性溶劑的非限制性實例包括鹵化烴、環脂肪族烴、芳香族烴及彼等之混合物。其非限制性特定實例包括苯、甲苯及芳香族溶劑、二氯甲烷、二氯

甲烷及氯化溶劑、己烷、脂肪族及環脂肪族烯類、及彼等之混合物。

當溶劑用於本發明方法時，以該反應混合物之總重為基準計，其含量通常為自約0.0001至約90重量%，較佳自約5 0.5至約60重量%，且更佳自約30至約50重量%。

在根據本發明方法之環氧化反應中，該有機溶劑可以以反應介質之形式包含在該反應系統中。該有機溶劑之類型並無限制，但其前題為該有機溶劑不可不利於環氧化反應。用於該反應介質之有機溶劑包括脂肪族鹵化烴，例如
10 氯仿、二氯乙烷、及二氯甲烷；脂肪族非鹵化烴，例如環己烷及正-庚烷；及芳香族烴，例如苯、甲苯及二甲苯。上述有機溶劑可單獨或以其2或多種混合物之形式使用。

當使用有機溶劑時，該有機溶劑之重量較佳比含該等可環氧化之化合物的混合物之總重不高於約20倍，更佳不
15 高於約10倍。

本發明該等環氧化物化合物係藉該原料中所含之烯烴系雙鍵的環氧化反應而製成。一般而言，該環氧化反應可以在多種反應條件下進行。例如該反應之溫度範圍通常可以自約10°C至約100°C，且較佳自約50°C至約75°C，例如自
20 約60°C至約65°C。

所需反應時間尤其取決於用於本方法中之該觸媒、溶劑及多元烯的性質及數量。一般而言，就完成反應而言，該反應時間可以自數分鐘至數小時。該環氧化反應之時間範圍較佳自約1小時至約20小時，最佳自約4小時至約6小時。

例如尤其若該原料包含大量DCPD(例如自約40至約50重量%)，則更特佳反應條件包括添加該水性過氧化氫(較佳約30重量%溶液)，費時約1至約2小時，繼而進行蒸煮(digestion)，費時自約3至約5小時。如上述，更特佳反應溫度為自約60℃至約65℃且較佳藉使用，例如含Na₂WO₄*2H₂O、磷酸(例如約85%磷酸)及NaOH(例如約10%水性NaOH)之緩衝劑而將該pH維持於約4。

該氧化反應之壓力範圍通常自真空至約30大氣壓(atm)，最佳自約1 atm至約5 atm。通常可使用環境(大氣)壓力。

該等原料之添加順序並不重要且可使用任何順序。混合步驟較佳按以下順序進行：首先，添加該有機溶劑(例如甲苯)及觸媒(以固體形式、溶解在溶劑中之形式或以個別觸媒組份之形式)至反應器內；其後，添加粗製多元烯至該反應器內；然後添加H₂O₂/緩衝劑至該反應混合物。較佳在激烈混合條件下徹底混合該反應混合物。

該反應可選擇性在惰性氣氛(諸如氮氣氛)下進行。

該環氧化反應較佳在雙相液體系統內進行，該雙相液體系統包括含可環氧化原料之液相及含水性過氧化氫溶液之另一液相，這兩相彼此分離。例如藉在可基本上由惰性氣體(諸如氮氣)所組成之氣氛中激烈混合該可環氧化原料、水性過氧化氫溶液及含過渡金屬化合物之觸媒且藉在環境常壓或增壓下加熱所形成混合物並徹底攪拌該混合物而進行該環氧化反應。該反應溫度並未限制。如上述，該

反應溫度通常為自約10°C至約100°C且較佳自約50°C至約75°C。反應完成後，可藉熟悉本項技藝者已知之任何合適方法，諸如蒸餾或萃取，而回收該產物。亦可藉本項技藝中已熟知之方法而自該反應分離該觸媒。

- 5 作為本發明該方法之一實施例的闡明，可使用配備攪拌器、控熱系統及回流冷卻器之反應器以進行本方法。將已預先確定數量及比率之該等反應物(H_2O_2 及在溶劑中含多元烯之混合物)導入該反應器內。亦將所欲數量之該觸媒及緩衝劑導入該反應器內。在激烈攪拌下，使該非均質混
- 10 合物達反應溫度，費時所欲時間。於該反應時間結束時，該反應混合物可分離成兩相。該反應混合物冷卻後，可藉習知裝置及方法，諸如蒸餾或萃取，而分離該環氧化產物及反應物。可藉任何技術，其實例為熟悉本項技藝者所熟知，而進行自所形成反應混合物離析該環氧化產物之步
- 15 驟，且本發明不限於用於自該反應混合物離析反應產物之任何特定方法。

本發明該方法通常可提供高產率，例如較佳高於90%；及高選擇率，較佳高於90%產物，因此使該方法適於工業應用。

- 20 本發明該環氧化方法可得到具有有利性質之產物，尤其當使用該環氧化產物於各種最後用途時。藉本發明該方法而製成之環氧化產物可作為製備適用於，例如塗料、油墨、黏著劑、層合物、複合材料、鑄封、封裝、及模製組成物之領域的產物之中間產物。

以非限制性實例說明，藉本發明該方法而製成之環氧化產物可作為可熟化環氧樹脂組成物之組份，其中該環氧化產物係與熟化劑及用於熟化該樹脂組成物之其它典型成份進行反應以得到用於上述各種最後用之熱固物。含藉本發明該方法而製成之環氧化產物的該可熟化環氧樹脂組成物亦可含有一或多種另外的環氧化合物、溶劑、觸媒、增塑劑、填料、顏料及/或任何其它習用於欲使用之應用的添加劑。

根據本發明所製成之該環氧產物可單獨或與其它環氧化合物一起使用以製備熟化環氧樹脂，其係藉使該等環氧材料與已為吾人所熟知之環氧熟化劑進行反應。此等熟化劑包括，例如胺熟化劑，諸如二氰胺、二胺基二苯基甲烷及二胺基二苯基砒；酸酐，諸如六氫酐酸酐及苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物；咪唑；及酚系熟化劑，諸如清漆型酚醛樹脂；及彼等之混合物。可在熟化前立即添加此等熟化劑至樹脂組成物，或若該等熟化劑具潛伏性，於開始時，其可包括在該組成物內。該熟化劑之使用量範圍通常為該等環氧組份之每一環氧基當量自約0.3至約1.5當量，且較佳該等環氧組份之每一環氧基當量自約0.5至約1.1當量。

熟化劑之非限制性特定實例包括四氫酐酸酐(THPA)、甲基四氫酐酸酐(MTHPA)、六氫酐酸酐(HHPA)、甲基六氫酐酸酐(MHHPA)、耐地酸(nadic)、甲基酸酐(NMA)、聚壬二酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、酐酸酐等、及酸酐之混合物。用於本發明之該熟化劑較佳包括甲基四氫酐酸酐(MTHPA)、六氫酐酸酐(HHPA)及甲基六氫酐酸酐(MHHPA)

中之一或多種。

含藉本發明該方法而製成之環氧產物的典型環氧樹脂組成物亦可包含作為視需要選用之組份的用於催化該環氧產物與熟化劑之反應的觸媒。該等合適觸媒之非限制性實
 5 例為咪唑，諸如2-甲基咪唑；2-苯基咪唑及2-乙基-4-甲基咪唑；第三胺，諸如三乙胺、三丙胺及三丁胺；磷鹽，諸如氯化乙基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷及乙酸乙基三苯基磷；及銨鹽，諸如氯化苄基三甲銨及氫氧化苄基三甲銨、及彼等之混合物。

10 當暴露於紫外線(UV)或電子束輻射下可釋放酸之陽離子光起始劑亦可作為用於催化本發明該環氧產物之反應(其包括，例如均聚合反應)、及該環氧產物與，例如其它環氧化合物、氧呔(oxetane)、及羥基物之反應的觸媒。合適的陽離子光起始劑之實例包括含當暴露於UV或電子束輻
 15 射下可熟化環氧樹脂之非親電子陰離子的芳基鎰鹽及芳基鎰鹽。以該反應混合物之總重為基準計，該等觸媒之含量範圍通常為自約0.001至約2重量%且較佳自約0.01至約0.5重量%。該陽離子光起始劑之含量可自約0.001至約20重量%不等，且較佳自約0.1至約10重量%不等。

20 觸媒之非限制性特定實例包括苄基二甲胺(BDMA)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、第三胺、咪唑及咪唑之衍生物、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、氯、氯化苄基三乙銨、碘化乙基三苯基磷、溴化苄基三苯基磷、溴化四乙銨、得自Witco之Mark DBVIII、辛酸亞錫、辛酸

鋅、及2-或多種這些觸媒之混合物。該觸媒較佳包括苺基二甲胺、二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、咪唑及咪唑之衍生物。

陽離子光起始劑之非限制性實例包括混合型六氟磷酸三芳基鎂鹽，例如CYRACURE UVI-6692、及混合型六氟磷酸三芳基鎂鹽，例如CYRACURE UVI-6976、其係為The Dow Chemical Company之產物；及混合型六氟磷酸、二芳基鎂鹽，例如IRGACURE 250，其係為Ciba Specialty Chemical Company之產物。

10 其中本發明該環氧產物可作為樹脂組成物之主要組份的熱熟化組成物之非限制性實例包括用於計器用變壓器、開關齒輪、及套筒之絕緣體；中電壓功率線路絕緣體；發光二極體(LED)封裝劑；用於用以製造電動機之導線的塗料；用於電容器之鑄封化合物；高電壓避雷器；用於加壓
15 火箭燃料槽及太空複合材料之繞絲器；及用於汽車面漆之交聯劑。

其中本發明該環氧產物可作為主要成份之UV熟化組成物的非限制性實例包括塑膠管(例如用於個人護理產物之塑膠管)上之塗料；鋼罐末端(例如蔬菜罐頭)上之塗料；
20 鋼容器(例如餅乾罐及氣溶膠罐)上之塗料；在層合鋼飲料罐上使用之白底塗料；在用於包裝之薄膜及箔上之UV油墨；快速成型技術；及電子塗料。

本發明該環氧產物亦可作為酸清除劑組成物，例如其中該產物可作為以小於總組成物之約5%存在的添加劑，其

包括，例如用於有機磷酸鹽液壓流體之酸清除劑；用於家用聚氯乙烯(PVC)壁板之酸清除劑；用於溴化耐火組成物之酸清除劑；用於化學製造方法之酸清除劑。

該可熟化環氧樹脂組成物及熟化樹脂之較佳應用包括
5 塗料、油墨、鑄封及封裝組成物。

本發明可藉以下非限制性實例而進一步闡明。

實例1(參考實例)

將下表I內所示數量之甲苯、觸媒及DCPD裝入配備機械攪拌器、熱電偶及回流冷凝器之1升(L)連續攪拌管式反應器(CSTR)套護玻璃反應器內。該觸媒之基本化學式為
10 $(R_4N)_3^+\{PO_4[W(O)_2(O_2)_2]_4\}^{3-}$ ，其中 $R_4N^+ = [C_{18}H_{37} (76\%) + C_{16}H_{33} (24\%)]_2N(CH_3)_2^+$ 。藉調整連續泵收至該反應器套箱內之加熱油的溫度而於自60°C(起先費時2.5小時)至約65°C(最後費時2.5小時，其包括冷卻時間)之溫度下控制該反應
15 溫度。就DCPD與H₂O₂之反應的放熱性而言，係將水旋管安裝在該反應器之內部以控制該反應之溫度並維持該溫度於所欲值下。於常壓(約1巴)下進行該反應並將磁性攪拌器速度設定於600 rpm下以確保有機相與水性相間之令人滿意的接觸。

20 將如下表I中所示之過氧化氫濃度(濃度約30重量%)及緩衝劑之混合物放在安裝於HPLC吸取泵側上之校準玻璃量筒內。該玻璃量筒係連接至天平以控制其流率及將該溶液饋入該反應器內所需之時間(約60分鐘)。

表 I

		分子量	毫莫耳	克
過氧化氫	H ₂ O ₂	34	1524.62	51.84
H ₂ O ₂ 溶液	31.8%	-	-	162.96
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O		329.86	7.95	2.62
H ₃ PO ₄		98	39.77	3.90
H ₃ PO ₄ (85%)				4.59
NaOH 10%				14.58
總共				184.75

		分子量	毫莫耳	克
觸媒		2758	2.65	7.31
DCPD		132	1325.76	175.00
甲苯				236.76
水				0.00
總共				419.08

總反應器批量	603.83
--------	--------

以HPLC泵饋入該過氧化氫/緩衝劑混合物溶液，費時

5 一小時；停止饋入(60分鐘後)且就該DCPD業經添加而言，相當於2.3/1之莫耳比的數量後，使該反應持續進行4小時。於該進行時間結束後，以5-10分鐘使所形成混合物冷卻至室溫(約25°C)並排放入1.5升分液漏斗內，留下兩不同相-有機相及水性相。然後使用下表II中所示之分析方法分析這兩

10 相並表示其特性。

表 II

相	分析	方法
反應 混合物/有機相	有機相 組成物	氣相層析法 (GC)
反應 混合物/水性相	殘留 H_2O_2 含量	碘定量滴定法
	pH測定	電位分析法

- 在甲苯中所獲得之該產物為2,4-甲烷-2H-茚并[1,2-b : 5,6-b']雙環氧乙烯、八氫-(9CI) ("DCPD雙環氧")及4,7-甲烷-1H-茚之單環氧化物, 3a,4,7,7a-四氫-(9CI) ("DCPD單環氧")
- 5 之混合物。該反應之結果摘述在下表III中。

表 III

組份	濃度 (重量%)
DCPD	0.00
DCPD 單環氧	1.00
DCPD 雙環氧	46.00
甲苯	53.00
	(莫耳-%)
DCPD 轉化率	100.00
(單環氧+雙環氧)產率	98.00

實例2

- 除了使用粗製(不純)DCPD產物(含30重量%其它組份)作用原料不同外, 藉重複實例1之步驟而進行實例2。該反應
- 10 應混合物之細節如下表III所示。

表 III

		分子量	毫莫耳	克
過氧化氫	H_2O_2	34	1524.62	51.84
H_2O_2 溶液	31.8%	-	-	162.96

Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O		329.86	7.95	2.62
H ₃ PO ₄		98	39.77	3.90
H ₃ PO ₄ (85%)				4.59
NaOH 10%				14.58
總共				184.75

		分子量	毫莫耳	克
觸媒		2758	2.65	7.31
DCPD		132	1325.76	175.00
其它				52.50
甲苯				236.76
水				0.00
總共				471.58

總反應器批量	656.33
--------	--------

該反應之結果摘述在下表IV內。

組份	濃度 (重量%)
DCPD	0.00
其它	11.00
DCPD 單環氧	2.00
DCPD 雙環氧	40.00
甲苯	47.00
	(莫耳-%)
DCPD 轉化率	100.00
(單環氧+雙環氧)產率	96.00

- 值得注意的是前述實例僅用於解釋且決不視為對本發明之限制。雖然本發明已參考代表性實施例描述，但是應瞭解文中業經使用之詞句為描述及闡明用之詞句而非限制用

之詞句。只要不違背本發明各方面之範圍及精神，在如目前所陳述及所修訂之附加申請專利範圍內可以進行改變。雖然本發明在文中已參考特定方法、物質及實施例說明，但是本發明並無意限制文中所揭示之細節；反倒是，本發明可延伸至所有，諸如屬於該等申請專利範圍之所有官能性上相等之結構、方法及用途。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明係有關於用於粗製多元烯之環氧化反應的方法，該方法包括在以多金屬氧酸根為主之催化系統的存在下，使含一或多種選自(特別為多環系)多元烯及其(共)寡聚物之化合物(其總濃度為自約20至約95重量%)的不飽和烴之混合物與水性過氧化氫進行反應。本摘要並無意界定本專利說明書中所揭示之本發明，無論如何亦無意限制本發明之範圍。

六、英文發明摘要：

A process for the epoxidation of a crude polyene, which process comprises the reaction of a mixture of unsaturated hydrocarbons which comprises one or more compounds selected from (especially polycyclic) polyenes and (co)oligomers thereof in a total concentration of from about 20 % to about 95 % by weight with aqueous hydrogen peroxide in the presence of a polyoxometallate-based catalytic system. This Abstract is not intended to define the invention disclosed in the specification, nor intended to limit the scope of the invention in any way.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於粗製多元烯之環氧化反應的方法，其中該方法包括在以多金屬氧酸根為主之催化系統的存在下，使含一或多個選自多元烯及其(共)寡聚物之化合物的不飽和烴混合物與水性過氧化氫進行反應，其中以單體多元烯為基準計，該等化合物之總濃度為自約20至約95重量%。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物包含一或多種選自多環系多元烯及其(共)寡聚物之化合物，以單體多環系多元烯為基準計，該等化合物之總濃度不超過約94重量%。
3. 如申請專利範圍第1及2項中任一項之方法，其中該一或多種化合物包含至少一選自二環戊二烯及其(共)寡聚物之化合物。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該一或多種化合物係以至少約70重量%之總濃度存在。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中該混合物包含以下中之至少一種：(a)每一分子含有平均自約5至約55個碳原子且多環系多元烯之含量不超過約94重量%之不飽和烴、及(b)具有自4至約18個碳原子之烴二烴的一或多種(共)寡聚物，該等(共)寡聚物主要含至少約6重量%不同於多環系多元烯之二烯。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中該混合物包含一或多種選自以下之不飽和烴：環戊烯、環己

烯、2-甲基-2-丁烯、丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、環己二烯、環戊二烯、二環戊二烯、甲基二環戊二烯、二甲基二環戊二烯、萡烯、雙戊烯、1,3-戊二烯之直鏈及環系二聚物、原冰片烯、原冰片二烯、亞乙基原冰片烯、及一或多種這些不飽和烴之二聚物、共二聚物、寡聚物及共寡聚物。

7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其中該混合物包含自約70至約94重量%二環戊二烯。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該混合物進一步包含自約6至約30重量%之一或多種 C_4 - C_6 二烯的一或多種 C_9 - C_{12} (共)二聚物。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該混合物進一步包含以下中之至少一種：(i)至高約7重量%之一或多種 C_4 - C_6 二烯的一或多種 C_{14} - C_{18} (共)三聚物、及(ii)至高約10重量%一或多種選自脂肪族及環脂肪族二烯烴之化合物。
10. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其中該混合物包含自約20至約70重量%二環戊二烯、自約1至約10重量%之一或多種 C_4 - C_6 二烯的一或多種 C_9 - C_{12} (共)二聚物，自0至約10重量%之 C_4 - C_6 二烯的一或多種寡聚物、及達100重量%之差額的一或多種選自 C_4 - C_6 烷類、烯類及不同於二環戊二烯之二烯類的化合物。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物包含自約30至約70重量%至少一 C_4 - C_6 二烯，自0至約10重量%之

一或多種C₄-C₆二烯的一或多種C₉-C₁₂(共)二聚物、及達100重量%之一或多種選自C₄-C₆烷類、烯類及不同於C₄-C₆二烯之二烯類的化合物。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該至少一C₄-C₆二烯包含1,3-戊二烯及異戊二烯中之至少一種。
13. 如申請專利範圍第1至2項中任一項之方法，其中該反應係於小於約5之初pH下進行。
14. 如申請專利範圍第1至13項中任一項之方法，其中該反應係於自約3.5至約4.5之初pH下進行。
15. 如申請專利範圍第1至14項中任一項之方法，其中該反應係在緩衝劑之存在下進行。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該緩衝劑包含以下之混合物：(a)鎢酸鹽化合物、(b)磷酸化合物、及(c)無機鹼。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該無機鹼係選自鹼及鹼土金屬化合物。
18. 如申請專利範圍第1至17項中任一項之方法，其中該反應係於自約10°C至約100°C之溫度下進行。
19. 如申請專利範圍第1至18項中任一項之方法，其中該反應係於自約60°C至約65°C之溫度下進行。
20. 如申請專利範圍第1至19項中任一項之方法，其中該以多金屬氧酸根為主之催化系統包含至少一選自Ti、Re、Mo、V、W、及Mn之金屬。
21. 如申請專利範圍第1至20項中任一項之方法，其中該以

多金屬氧酸根為主之催化系統包含W/側氧基/過側氧基錯合物。

22. 如申請專利範圍第1至21項中任一項之方法，其中該以多金屬氧酸根為主之催化系統包含下式化合物



其中該等R基團獨立代表具有自1至約24個碳原子之烴基。

23. 如申請專利範圍第1至22項中任一項之方法，其中該反應係在溶劑存在下進行。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該溶劑包含一或多種選自鹵化烴、環脂肪族烴、及芳香族烴之化合物。
25. 如申請專利範圍第1至24項中任一項之方法，其中該過氧化氫係以相對於存在於該混合物中之所有雙鍵的完全環氧化反應所需之理論數量的至高約20%之化學計量過剩使用。
26. 如申請專利範圍第1至25項中任一項之方法，其中該過氧化氫係於自約50°C至約70°C之溫度下添加至該混合物，費時自約30分鐘至約120分鐘。
27. 如申請專利範圍第1至26項中任一項之方法，其中係轉化至少約80%之所有雙鍵。
28. 如申請專利範圍第1至27項中任一項之方法，其中係轉化至少約95%之所有雙鍵。
29. 如申請專利範圍第1至28項中任一項之方法，其中該方法可得到環氧化合物之非固體化合物。

30. 一種環氧化產物，其係藉申請專利範圍1至29項中任一項之方法而獲得。
31. 一種製備可熟化環氧樹脂組成物之方法，其中該方法包括組合可藉申請專利範圍第1至29項中任一項之方法而獲得之環氧化產物、及熟化劑。
32. 一種可熟化環氧樹脂組成物，其包含可藉申請專利範圍第1至29項中任一項之方法而獲得之環氧產物、及熟化劑。
33. 一種熟化環氧樹脂，其係藉使用熟化劑熟化可由申請專利範圍第1至29項中任一項之方法而獲得之環氧產物而獲得。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)