



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136909 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099144716

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07D301/19 (2006.01)

C07D301/32 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21 美國

61/288,511

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：利普林爾 艾利克 B RIPPLINGER, ERIC B. (US) ; 金 大衛 JEAN, DAVID (US) ; 布羅 大衛 L BUROW, DAVID L. (US) ; 法姆 海特 T PHAM, KHIET T. (US) ; 高雅斯 楊宜 GULYAS, GYONGYI (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 81 頁

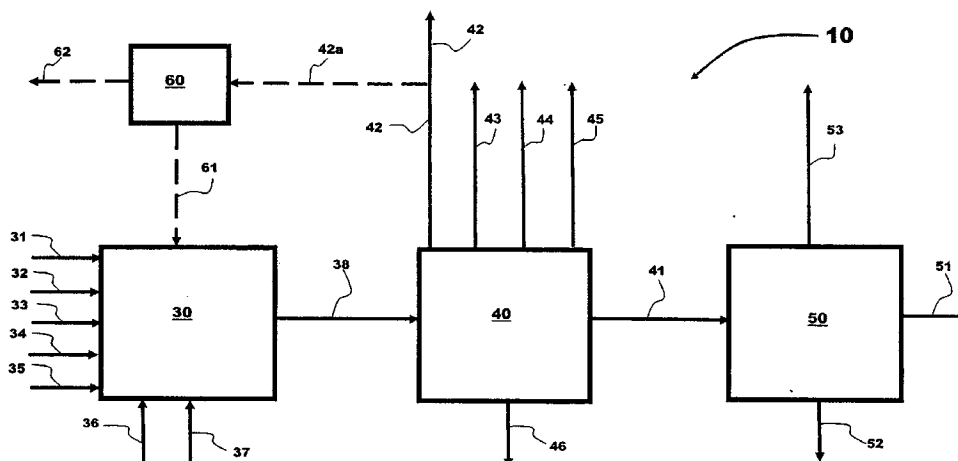
(54)名稱

製備二氧化二乙烯基芳烴的方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE DIOXIDES

(57)摘要

本發明提供一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使(a)至少一種二乙烯基芳烴；(b)至少一種過氧羧醯亞胺酸；(c)至少一種溶劑；及(d)至少一種鹼性化合物在形成含有二氧化二乙烯基芳烴產物之反應混合物的條件下反應；隨後使該二氧化二乙烯基芳烴產物與其他反應混合物組分分離，獲得經純化二氧化二乙烯基芳烴產物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136909 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099144716

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07D301/19 (2006.01)

C07D301/32 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21 美國

61/288,511

(71)申請人：陶氏全球科技公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：利普林爾 艾利克 B RIPPLINGER, ERIC B. (US) ; 金 大衛 JEAN, DAVID (US) ; 布羅 大衛 L BUROW, DAVID L. (US) ; 法姆 海特 T PHAM, KHIET T. (US) ; 高雅斯 楊宜 GULYAS, GYONGYI (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 81 頁

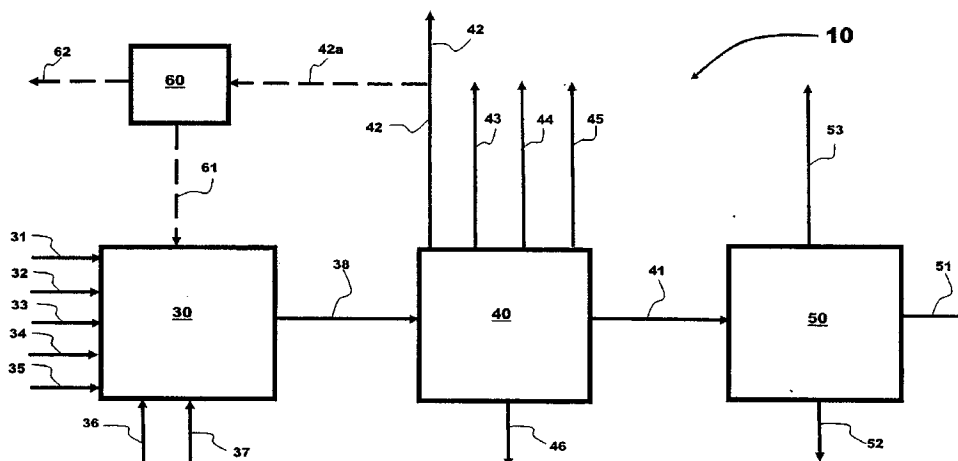
(54)名稱

製備二氧化二乙烯基芳烴的方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE DIOXIDES

(57)摘要

本發明提供一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使(a)至少一種二乙烯基芳烴；(b)至少一種過氧羧醯亞胺酸；(c)至少一種溶劑；及(d)至少一種鹼性化合物在形成含有二氧化二乙烯基芳烴產物之反應混合物的條件下反應；隨後使該二氧化二乙烯基芳烴產物與其他反應混合物組分分離，獲得經純化二氧化二乙烯基芳烴產物。



六、發明說明：

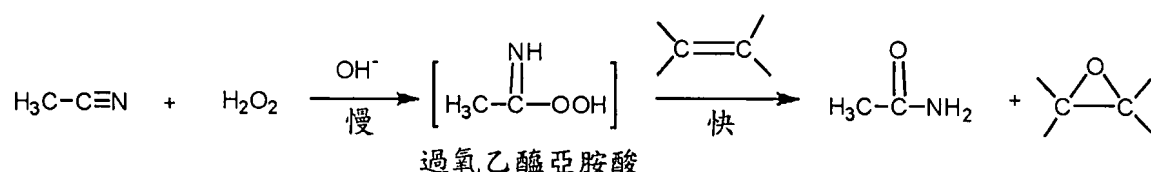
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備二氧化二乙烯基芳烴、尤其衍生自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴的方法。更特定言之，本發明係關於一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使（a）至少一種二乙烯基芳烴；與（b）至少一種過氧羧醯亞胺酸反應。

【先前技術】

一般而言，烯烴之環氧化可藉由多種不同方法實現。舉例而言，先前技術方法包括：（1）使烯烴與次氯酸鹽反應，形成氯醇，繼而與鹼反應，形成環氧化物；（2）由過氧羧酸氧化；（3）在催化劑存在下由有機氫過氧化物氧化；（4）在催化劑存在下由過氧化氫氧化；或（5）在催化劑存在下由諸如次氯酸鈉、氧碘基苯或過氧碳酸鹽的其他氧化劑氧化。

由過氧羧醯亞胺酸使烯烴環氧化揭示於美國專利第 3,053,856 號中。在美國專利第 3,053,856 號之方法中，使過氧化氫與腈在受控之 pH 值條件下反應，形成過氧羧醯亞胺酸，其與烯烴反應形成環氧化物及醯胺。總反應如下所示，其中使用乙腈及過氧化氫來製備過氧乙醯亞胺酸：



M. Worzakowska, *J. Appl. Poly. Sci.* (2007) 第 103 卷, 第 462-469 頁揭示藉由類似於美國專利第 3,053,856 號中所述之在氧化鎂催化劑存在下使用乙腈-過氧化氫, 且其中過氧化氫相對於烯烴大於 4 倍莫耳過量之方法環氧化二乙烯基苯 (DVB)。Worzakowska 報導 90% 之環氧化度。在 Worzakowska 之方法中, 將 DVB、乙腈、水 (pH 10) 及 MgO 饋入反應器中, 升溫至 50°C, 之後經 2 小時緩慢添加 60% 過氧化氫與甲醇之混合物, 繼而繼續加熱且攪拌共 5 小時。由於需要大量過量之過氧化氫, Worzakowska 所用方法之缺點在於方法安全性及經濟因素。為使 Worzakowska 之方法在工業規模上可行, 此過量過氧化氫必須經回收且再使用。

美國專利第 2,977,374 號揭示在乙酸乙酯中使用過乙酸環氧化 DVB 且報導二氧化二乙烯基苯 (DVBD0) 之產率為 49%。在美國專利第 2,977,374 號中, 報導氧化苯乙烯之產率為 81%。儘管諸如苯乙烯及 DVB 之烯烴在結構上類似, 但此兩種烯烴之環氧化不能產生類似結果, 如美國專利第 2,977,374 號中所示。使用過乙酸進行環氧化產生乙酸作為副產物, 已知乙酸可與環氧化物產物反應, 得到羥基酯副產物, 從而降低環氧化物產物之產率。在二烯烴之情況下, 任何既定起始二烯烴分子形成副產物之可能性為相應單烯烴的兩倍。

鑒於已知先前技術方法所帶來之問題, 需要提供一種

在工業規模上製備二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBD0）之方法，其能夠在最低可能氧化劑成本下提供二氧化二乙烯基芳烴產物之良好產率。

【發明內容】

本發明係針對一種製備二氧化二乙烯基芳烴、尤其衍生自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使（a）至少一種二乙烯基芳烴；與（b）至少一種過氧羧醯亞胺酸環氧化劑反應。在一具體實例中，本發明之反應包括在至少一種反應溶劑及至少一種鹼性化合物存在下，在形成二氧化二乙烯基芳烴產物之條件下進行反應。在另一具體實例中，可進行反應以使得反應混合物一般可為約 7 或 7 以上之 pH 值。在另一具體實例中，本發明中所用之過氧羧醯亞胺酸可為（i）預形成之過氧羧醯亞胺酸，（ii）在反應混合物中當場形成之過氧羧醯亞胺酸，或（iii）（i）與（ii）之組合。在其他具體實例中，可進行反應以使得過氧羧醯亞胺酸與二乙烯基芳烴之烯系雙鍵的莫耳比包含例如小於約 2.0；其中以二乙烯基芳烴計，單氧化二乙烯基芳烴之產率包含例如小於約 20%；及/或其中以二乙烯基芳烴計，二氧化二乙烯基芳烴之產率包含例如大於約 60%。

在本發明之另一具體實例中，過氧羧醯亞胺酸可藉由向待環氧化之二乙烯基芳烴、腈、反應溶劑及鹼性化合物之混合物中添加過氧化氫水溶液而在反應混合物中當場形成，其中添加該鹼性化合物以使反應混合物之 pH 值維持在

例如大於或等於約 7；且其中該反應可在例如約 40℃至約 50℃之溫度下進行。

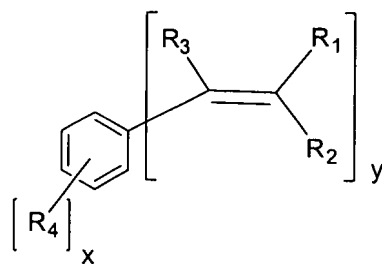
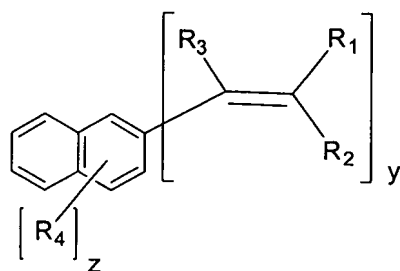
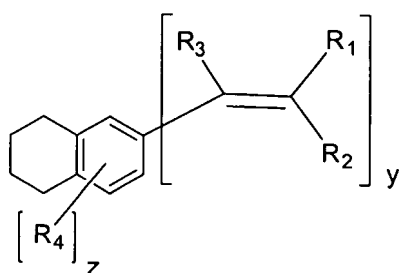
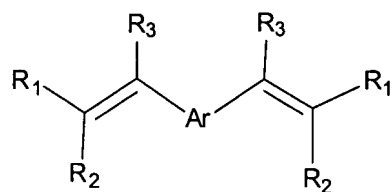
在本發明之另一具體實例中，過氧羧醯亞胺酸可藉由在鹼性化合物及視情況反應溶劑存在下使腈與過氧化氫水溶液各別反應而預形成；隨後可將預形成之過氧羧醯亞胺酸以過氧羧醯亞胺酸所製成之溶液形式饋入待環氧化之二乙烯基芳烴、反應溶劑及鹼性化合物之混合物中，其中該鹼性化合物經添加至環氧化反應混合物中以使 pH 值維持在大於約 7。

【實施方式】

出於說明本發明之目的，以下圖式展示本發明之目前較佳形式。然而，應瞭解，本發明並不限於圖式中所示之精確配置及裝置。在隨附圖式之數個圖式中，使用同樣參考數字表示同樣部件。

根據本發明，二乙烯基芳烴化合物環氧化以獲得二氧化二乙烯基芳烴化合物可用過氧羧醯亞胺酸進行。適用於本發明之二乙烯基芳烴之來源可來自任何已知來源且尤其製備二乙烯基芳烴之已知方法。舉例而言，二乙烯基芳烴可用來自芳烴及乙烯之鹽或金屬廢料製備。

適用於本發明方法之二乙烯基芳烴反應物可由如下通用化學結構 I-IV 說明：

結構 I結構 II結構 III結構 IV。

在本發明之二乙烯基芳烴反應物之上述結構 I、II、III 及 IV 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 可個別地為氫；烷基、環烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基、環烷基、芳基及芳烷基

可具有 1 至約 18 個碳原子且較佳 1 至 4 個碳原子；或抗氧化基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基或 R'O 基團，其中 R' 可為各個別地具有 1 至約 18 個碳原子且較佳 1 至 4 個碳原子之烷基、芳基或芳烷基；x 可為 0 至 4 之整數；y 可為大於或等於 2 之整數；x+y 可為小於或等於 6 之整數；z 可為 0 至 6 之整數；z+y 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為包括例如 1,3-伸苯基之芳烴片段。

在本發明之一具體實例中，適用於本發明之二乙烯基芳烴可包含在任何環位置中帶有兩個乙烯基（在本文中亦稱作「C=C 鍵」或「烯系（olefinic/ethylenic）雙鍵」）之任何經取代或未經取代的芳烴核。芳烴可包括例如苯、經取代之苯或（經取代之）環化苯，及其混合物。在一具體實例中，二乙烯基苯可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由以下組成：抗氧化基團，包括例如飽和烷基，或芳基，其中該飽和烷基可具有 1 至約 18 個碳原子且較佳 1 至 4 個碳原子，且其中該芳基可具有 4 至約 18 個碳原子且較佳 6 至 10 個碳原子；鹵素；硝基、異氰酸酯基；或 R'O-，其中 R' 可為各個別地具有 1 至約 18 個碳原子且較佳 1 至 4 個碳原子之飽和烷基、芳基或芳烷基；或其混合物。環化苯可包括例如萘、四氫萘及其類似物，及其混合物。

在另一具體實例中，二乙烯基芳烴可含有一定量之經取代芳烴。經取代芳烴之量及結構取決於製備二乙烯基芳烴中所用之方法。舉例而言，藉由二乙基苯（DEB）之去氫

作用製備的 DVB 可視情況含有一定量之乙基乙烯基苯 (EVB)、萘、多乙基苯 (例如二乙基苯、三乙基苯、四乙基苯、五乙基苯、二苯基乙烷、其他烷基化苯及較高分子量油)、自由基抑制劑或其混合物。

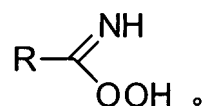
在本發明之一具體實例中，DVB 可經環氧化，其中 DVB 可視情況含有 EVB。所用 DVB 可為高純度 DVB，其可製備具有極低量之氧化乙基乙烯基苯 (EVBO) 的 DVBD0。在本文中關於 DVB 之「高純度」意謂例如在一具體實例中含有大於約 80% DVB、在另一具體實例中大於約 90% DVB 且在另一具體實例中大於約 95% DVB，其餘部分為雜質或其他化合物 (諸如 EVB) 的 DVB。

在另一具體實例中，該方法可提供一或多種單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴或其混合物作為副產物。當產生單氧化物產物作為副產物時，單氧化物可經純化以使得經純化單氧化物產物之純度在一具體實例中可大於約 50%，在另一具體實例中大於約 80% 且在另一具體實例中大於約 90%。

本發明方法中所用之二乙烯基芳烴可包括例如二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基聯苯、二乙烯基二苯基醚；或其混合物。在一較佳具體實例中，本發明使用二乙烯基苯作為二乙烯基芳烴反應物。在使用二乙烯基苯作為二乙烯基芳烴反應物之具體實例中，所形成之二氧化二乙烯基芳烴包含二氧化二乙烯基苯。

如上所述，本發明中所用之過氧羧醯亞胺酸反應物可

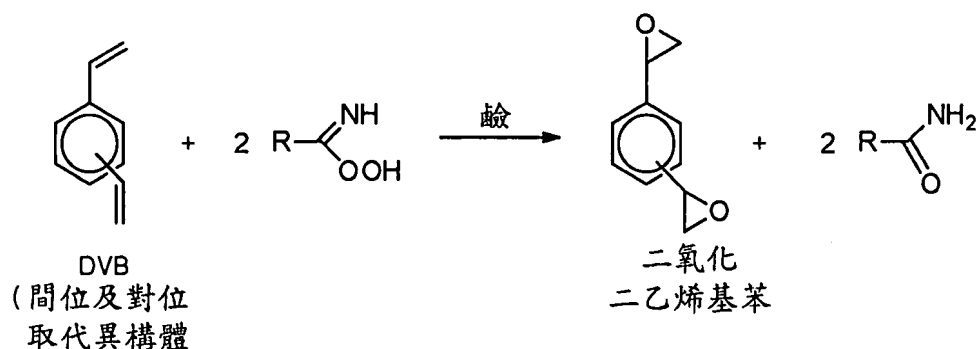
(i) 預形成，(ii) 在反應混合物中當場形成或 (iii) (i) 與 (ii) 之組合。適用於本發明之過氧羧醯亞胺酸可包括例如具有如下通用化學式之過氧羧醯亞胺酸反應物：



在所用過氧羧醯亞胺酸環氧化劑之上述結構中，R 可為具有 1 至約 18 個碳原子、較佳 1 至約 12 個碳原子且更佳 1 至約 8 個碳原子之飽和烴；或 R 可為具有 1 至約 18 個碳原子、較佳 1 至約 12 個碳原子且更佳 1 至約 8 個碳原子之芳族烴；且其中 R 不含非芳族複鍵。

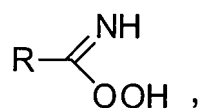
適用於本發明之過氧羧醯亞胺酸之實例包括（但不限於）過氧丙醯亞胺酸；過氧己醯亞胺酸；過氧癸醯亞胺酸；過氧十三烷醯亞胺酸；過氧 1-甲基環己甲醯亞胺酸及過氧 4-甲基環己甲醯亞胺酸；過氧環己乙醯亞胺酸；或其混合物。

在本發明方法之一具體實例中，環氧化反應可由以下反應流程 I 表示：



流程 I

以上實施例流程 I 展示本發明之環氧化方法，其中用具有如下通式之過氧羧醯亞胺酸使二乙烯基苯（DVB）環氧化：

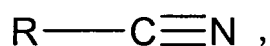


其中 R 可與上文所定義相同。

如上所述，本發明之過氧羧醯亞胺酸環氧化劑可以多種方式獲得，諸如藉由在各別及獨立反應中預形成過氧羧醯亞胺酸；或在反應混合物中當場形成過氧羧醯亞胺酸。儘管各別預形成之過氧羧醯亞胺酸可成功地用於該反應，但過氧羧醯亞胺酸環氧化劑宜在反應混合物中當場形成。過氧羧醯亞胺酸可在反應混合物中例如藉由使脞與過氧化氫反應而當場形成。

本發明利用當場技術藉由以下進行環氧化：向待環氧化之二乙烯基芳烴中添加脞及過氧化氫（ H_2O_2 ），由脞及 H_2O_2 在微鹼性條件（例如，pH 值至少大於或等於（ $\geq$ ）約 7，如由 pH 計所量測）下形成過氧羧醯亞胺酸且同時使二乙烯基芳烴化合物環氧化以形成產物二氧化二乙烯基芳烴及醯胺。為使 pH 值維持在 $\geq$ 約 7，可向反應混合物中添加鹼。

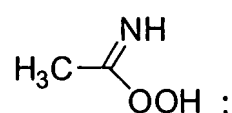
當場製備過氧羧醯亞胺酸中所用之脞化合物可為如下化合物，其中脞基為唯一能夠與過氧化氫反應之基團。尤其有用之脞可為具有下式之脞：



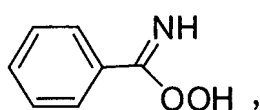
其中上述結構中之 R 可與上文所定義相同。

腈基直接鍵聯至芳族環之腈可尤其適用，因為已知其相較於飽和腈可形成更具活性之過氧羧醯亞胺酸，且因此允許在較短時間內環氧化，使工廠產能增加。

與過氧化氫反應後適宜用於製備用作本發明之環氧化劑之羧醯亞胺酸的本發明中所用之腈的代表性實例包括一或多種以下實例：脂族腈，諸如產生過氧乙醯亞胺酸之具有以下化學結構的乙腈：



產生過氧丙醯亞胺酸之丙腈；產生過氧己醯亞胺酸之己腈；產生過氧癸醯亞胺酸之癸腈；產生過氧十三烷醯亞胺酸之十三烷腈；環脂族腈，諸如產生過氧 1-甲基環己甲醯亞胺酸及過氧 4-甲基環己甲醯亞胺酸之 1-甲基環己腈及 4-甲基環己腈；產生過氧環己乙醯亞胺酸之環己腈；芳族腈，諸如產生過氧鄰、間及對甲苯醯亞胺酸之鄰、間及對甲苯腈；產生過氧苯甲醯亞胺酸之具有以下結構的苯甲腈：



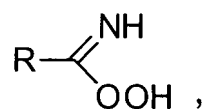
其中上述過氧苯甲醯亞胺酸作為環氧化劑可能尤具活性；或其混合物。

易於藉由使氰化氫與環氧化合物反應獲得的 β -羥基腈可為用於本發明之另一適用類型之腈。舉例而言，可使用藉由與過氧化氫反應形成過氧 β -羥基丙醯亞胺酸的 β -羥基丙腈。

亦可使用多腈替代單腈來製備用於本發明之過氧羧醯亞胺酸環氧化劑。多腈定義為具有兩個或兩個以上腈基之任何分子，其中該等腈基在腈基之間間隔 1 至 18 個碳原子。舉例而言，二腈（諸如丙二腈、六亞甲二腈（hexamethylene dicyanide）、己二腈及其混合物）可用於本發明。可溶性聚丙烯腈可為適用於本發明的另一類型之腈。

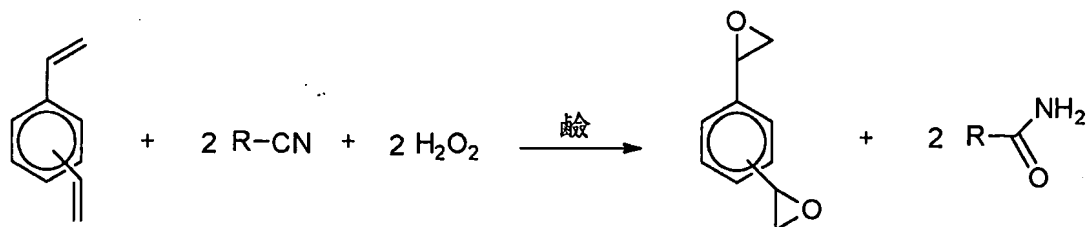
在一較佳具體實例中，適用於本發明之腈可包含乙腈、苯甲腈、丙腈或其混合物。

尤其適用之過氧羧醯亞胺酸可為具有下式之過氧羧醯亞胺酸：



其中上述結構中之 R 可與上文所定義相同。

在另一具體實例中，當在反應混合物中例如藉由使腈與過氧化氫反應當場形成過氧羧醯亞胺酸時，本發明方法發生之總反應可由以下反應流程 II 表示：

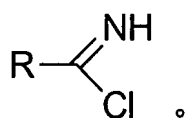


流程 II

以上實施例流程 II 展示本發明方法之一具體實例，其中二乙烯基苯（DVB）經環氧化且過氧羧醯亞胺酸係在環氧化期間當場形成。在流程 II 中，R 可與上文所定義相同。

如上所述，過氧羧醯亞胺酸可在使用該過氧羧醯亞胺酸之前藉由所選腈化合物（諸如上述腈中之任一或多者）與過氧化氫之各別反應在反應混合物中製備（預形成）。隨後可在精細混合下，在反應條件下向待環氧化之二乙烯基芳烴化合物中添加預形成之過氧羧醯亞胺酸。在此情況下，可能無需分離過氧羧醯亞胺酸以在所需鹼存在下使用其進行環氧化。

製備用於本發明反應之預形成過氧羧醯亞胺酸環氧化劑的替代方法可為例如藉由在鹼性條件下使醯亞胺酸氯化物（諸如具有以下結構之醯亞胺酸氯化物）與過氧化物反應：



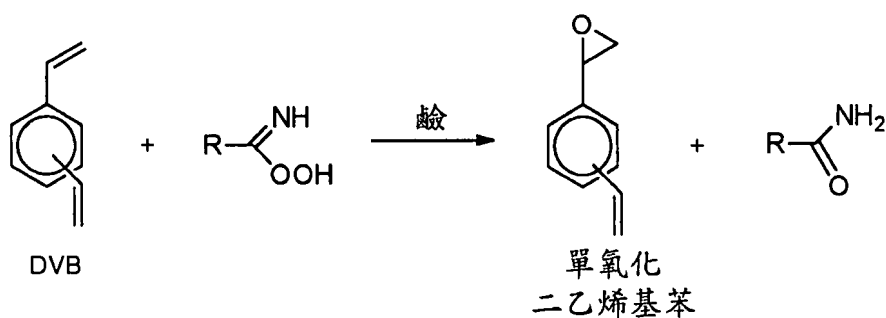
在一具體實例中，舉例來說，過氧化氫、氫氧化鈉、

過氧化鈉、過硼酸鈉或其類似物或其混合物可單獨使用或與鹼組合使用。上述結構中之 R 可與上文所定義相同。

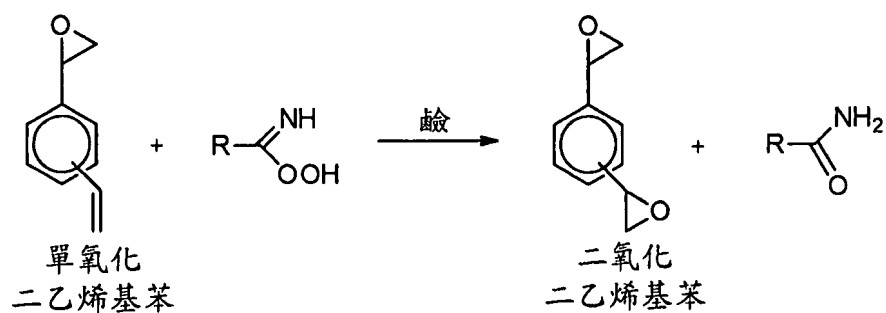
無論預形成抑或當場製備，本發明方法中產生每莫耳環氧基一般可使用至少 1 莫耳過氧羧醯亞胺酸。然而，可採用二乙烯基芳烴化合物相對於過氧羧醯亞胺酸環氧化劑之不同莫耳比例。舉例而言，通常宜採用反應物中之一個反應物的化學計算過量以促進另一反應物以更快之速率完全反應。作為本發明之組分的二乙烯基芳烴含有兩個烯系雙鍵。一般而言，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 0.25 莫耳至約 4 莫耳過氧羧醯亞胺酸環氧化劑。在本發明方法之另一具體實例中，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 0.75 莫耳至約 2 莫耳過氧羧醯亞胺酸；且在另一具體實例中，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 0.95 莫耳至約 1.30 莫耳過氧羧醯亞胺酸。

在另一具體實例中，當由腈及過氧化氫在反應混合物中當場形成過氧羧醯亞胺酸時，一般可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 0.25 莫耳至約 4 莫耳過氧化氫。在本發明方法之另一具體實例中，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 0.75 莫耳至約 2 莫耳過氧化氫；在另一具體實例中，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 1.0 莫耳至約 2.0 莫耳過氧化氫；且在另一具體實例中，可使用之比率為二乙烯基芳烴之每莫耳烯系雙鍵約 1.05 莫耳至約 1.30 莫耳過氧化氫。

為說明使用上述比率之每莫耳烯系雙鍵過氧化氫的一個優勢，用過氧羧醯亞胺酸連續環氧化例如 DVB 之兩個烯系雙鍵可如以下流程 III 及 IV 所示；該連續環氧化代表本發明方法之一具體實例：



流程 III



流程 IV

在流程 III 及 IV 所說明之連續環氧化之上述實例中，使二乙烯基苯（DVB）與過氧羧醯亞胺酸反應，形成單氧化二乙烯基苯及醯胺（流程 III），繼而使該單氧化物與過氧羧醯亞胺酸進一步反應，形成二氧化二乙烯基苯及醯胺（流程 IV）。在反應式流程 III 及 IV 之上述化學結構中，R 可與上文所定義相同。

已發現，若未獲得烯系雙鍵轉化成環氧基之高反應程

度，則大量二乙烯基芳烴及/或單氧化二乙烯基芳烴可能留在反應產物中。上述比率之過氧化氫與烯系雙鍵可有利地得到轉化成所要二氧化二乙烯基芳烴二氧化二乙烯基芳烴之高反應程度。

無論過氧羧醯亞胺酸為（1）當場製備抑或（2）預形成，若使用相對於過氧化氫莫耳過量之烯系雙鍵，則在環氧化反應結束時可能存在大量二乙烯基芳烴起始物質及單氧化二乙烯基芳烴；且可能需要使大量二乙烯基芳烴及單氧化二乙烯基芳烴自二氧化二乙烯基芳烴分離以獲得純二氧化二乙烯基芳烴產物。因此，在本發明方法中，宜使用相對於烯系雙鍵略微莫耳過量之過氧化氫，以在不使用過度過量之過氧化氫下獲得烯系雙鍵至環氧基之高轉化率，以便可達成兩個所要具體實例：烯系雙鍵至環氧基之高轉化率及使用最少量之過氧化氫。

本發明之一具體實例包括例如用預形成或當場形成之過氧羧醯亞胺酸使二乙烯基芳烴環氧化的方法，其使用之比率為每莫耳烯系雙鍵約 1.0 莫耳至約 2.0 莫耳過氧化氫，且更佳比率為每莫耳烯系雙鍵約 1.05 莫耳至約 1.30 莫耳過氧化氫，與其反應在本文中對於本發明方法所述之條件下進行。

本發明方法有利地提供以下結果中之一或多者且較佳全部：

（1）所饋入二乙烯基芳烴之轉化率在一具體實例中可包含大於約 80%之轉化率；在另一具體實例中大於約 90%

之轉化率；在另一具體實例中大於約 98%之轉化率；且在另一具體實例中大於約 99%之所饋入二乙烯基芳烴轉化率。本發明方法之一目的在於獲得 100%之所饋入二乙烯基芳烴轉化率，且在一具體實例中，一般所饋入二乙烯基芳烴之轉化率可為約 80%至約 100%之轉化率；在另一具體實例中約 90%至約 100%之轉化率；在另一具體實例中約 98%至約 100%之轉化率；且在另一具體實例中約 99%至約 100%。

(2) 以所饋入二乙烯基芳烴計，中間物單氧化二乙烯基芳烴之產率%在一具體實例中可包含小於約 50%；在另一具體實例中小於約 20%；在另一具體實例中小於約 10%；且在另一具體實例中小於約 5%。在另一具體實例中，以二乙烯基芳烴計，單氧化二乙烯基芳烴之產率%在一具體實例中可包含約 0.1%至約 50%；在另一具體實例中約 0.1%至約 20%；在另一具體實例中約 0.1%至約 10%；在另一具體實例中約 0.1%至約 5%；且在另一具體實例中約 0.1%至約 2%。

(3) 以二乙烯基芳烴計，二氧化二乙烯基芳烴產物之產率%在一具體實例中可包含大於約 50%之二氧化二乙烯基芳烴產率；在另一具體實例中大於約 60%之產率；在另一具體實例中大於約 70%之產率；且在另一具體實例中大於 80%之產率。本發明方法之一目的在於獲得 100%之二氧化二乙烯基芳烴產物產率，且一般以二乙烯基芳烴計二氧化二乙烯基芳烴產物之產率%可包含約 50%至約 100%之二氧化二乙烯基芳烴產率；在另一具體實例中約 60%至約

100%之產率；在另一具體實例中約 70%至約 100%之產率；且在另一具體實例中約 80%至約 100%之產率。

(4) 以所饋入過氧化氫計，環氧基之產率%在一具體實例中可包含大於約 50%之環氧基產率；在另一具體實例中大於約 60%之產率；在另一具體實例中大於約 70%之環氧基產率；且在另一具體實例中大於約 90%。本發明方法之一目的在於獲得以所饋入過氧化氫計 100%之環氧基產率，且一般環氧基之產率%可包含約 50%至約 100%之產率；在另一具體實例中約 60%至約 100%之產率；在另一具體實例中約 70%至約 100%之產率；且在另一具體實例中約 90%至約 100%之產率。

在於反應混合物中由腈當場形成過氧羧醯亞胺酸之一具體實例中，一般而言，在一具體實例中可使用約 0.5:1 至約 4:1 之腈:過氧化氫之莫耳比；在另一具體實例中可使用約 1:1 至約 3:1 之腈:過氧化氫之比率，且在另一具體實例中可使用約 1.2:1 至約 2.5:1 之比率。在該等情況下，過氧化氫:二乙烯基芳烴之烯系雙鍵的範圍可在上文對於本發明方法所述之範圍內。當採用多腈藉由與過氧化氫反應當場形成環氧化劑時，應使用考慮到每莫耳起始腈中腈基團之數目的莫耳比例。

該反應較佳可在液相中使用溶劑進行，其中該溶劑可包括水及/或一或多種適於反應物之有機溶劑。舉例而言，過氧化氫及/或鹼性化合物之水溶液可用於本發明。當環氧化在水中具有低溶解度之二乙烯基芳烴化合物及/或使用實

質上水不溶性之過氧羧醯亞胺酸時，反應之有機溶劑替代水或與水一起可能適用。醇，尤其水溶性醇可為適用溶劑，包括甲醇、乙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、異丁醇、第三丁醇或其混合物。可使用多元醇，例如乙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇或其混合物。烴溶劑可用於本發明，諸如芳族烴溶劑，包括甲苯、苯、二甲苯及其類似物；脂族烴溶劑，包括戊烷、己烷、環己烷及其類似物；或其混合物。其他非酸性溶劑可用於本發明，諸如酮、醚、氯化溶劑、酯或其混合物。舉例而言，適用於本發明方法之溶劑可包括丙酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、環己酮、二丙酮醇、二甲醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙酸酯、乙酸乙酯、二噁烷、二氯甲烷、氯仿或其混合物。不含可聚合烯鍵之溶劑亦可用於本發明方法中。

在一較佳具體實例中，反應溶劑可包含例如甲醇、異丙醇、二乙醚、苯、甲苯、乙酸乙酯、4-甲基-2-戊酮、1-甲氧基-2-丙醇或其混合物。

一般而言，當在一定量之液體有機溶劑存在下進行反應時，有機溶劑與二乙烯基芳烴之重量比在一具體實例中可小於約 20，在另一具體實例中小於約 10，且在另一具體實例中小於約 5。在本發明之其他具體實例中，有機溶劑與二乙烯基芳烴之重量比可為約 0.1 至約 20，較佳約 0.5 至約 10，且更佳約 1 至約 5。

本發明之另一具體實例包括例如使用上述腈作為反應物且作為本發明組成物之反應溶劑。在此情況下，可使用

過量脛以提供所要反應與脛用作溶劑之功能性，其中過量脛在上述重量比範圍內。

反應混合物可為單相或多相，亦即反應混合物可包含單一均相；或反應混合物可包含一種以上液相及/或固相。

為使反應混合物之 pH 值維持在大於或等於約 7 之 pH 值，可向反應混合物中添加有機或無機鹼性化合物。實質上可溶性與實質上不溶性鹼性化合物均可有效用於本發明，但前提是該鹼性化合物可維持反應混合物之所要 pH 值。因為鹼性無機化合物可容易地以低成本獲得，故一般宜為鹼性無機化合物。

適用於本發明之適合鹼性化合物包括例如無機氫氧化物，其實例可為鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧化鎂、氫氧化鈣及其類似物，或其混合物；鹼金屬及鹼土金屬之相應氧化物，例如氧化鈉、氧化鈣、氧化鎂及其類似物，或其混合物；及鹼性鹽，諸如水溶性碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽及其類似物，或其混合物，其實例可為碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、磷酸三鉀及其類似物；或其混合物。

在一較佳具體實例中，鹼性化合物可包含氫氧化物、碳酸氫鹽或其混合物。在另一具體實例中，鹼性化合物可包含鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸氫鹽或其混合物。在另一具體實例中，鹼性化合物可包含氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀或其混合物。

本發明所用之有機鹼性化合物一般可能為次佳，因為

相較於無機鹼其成本較高。然而，有機鹼仍可適用於本發明。可用於本發明之有機鹼性化合物包括例如酚之鹽類，諸如苯酚鉀、苯酚鈣、間甲基苯氧化鈉、萘氧化鈉；胺，諸如甲胺、二甲胺、三甲胺及較高碳類似物，諸如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺及其類似物；及其混合物。

任何水溶性鹼性化合物之水溶液可用於組成物；且範圍一般可為在一具體實例中約 0.1 wt% 至約 50 wt%；在另一具體實例中約 1 wt% 至約 40 wt%，且在另一具體實例中約 4 wt% 至約 10 wt%。

在一些具體實例中，使用不溶形式之鹼性化合物可能有操作優勢。舉例而言，陰離子交換樹脂、尤其胺或四級銨鹼樹脂可為尤其適宜用於本發明方法之形式之不溶性鹼。此等適合鹼樹脂之實例可包括例如美國專利第 2,591,573 號（以引用的方式併入本文中）中所述之氯甲基化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物之胺化產物；藉由美國專利第 2,388,235 號（以引用的方式併入本文中）之方法製備之樹脂；陰離子樹脂；及弱鹼離子交換樹脂；及其類似物，或其混合物。鹼樹脂可以自由鹼形式或鹽類（例如強鹼樹脂之碳酸鹽）形式使用。適用於本發明之另一類不溶性鹼性化合物可包括例如水滑石，其為具有水鎂石樣層之合成陰離子型黏土，該水鎂石樣層具有正電荷且層間有陰離子物質，例如 K. Kaneda 等人, *Chem. Commun.*, 1998, 第 295-296 頁中所述且根據其中所引用之參考文獻製備的水滑石 $\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ ；該等參考文獻以引用的方式併入本文

中。

本發明之反應速率具有 pH 值依賴性，且可能需要至少大於或等於約 7 及在另一具體實例中大於約 9 之 pH 值來促進快速反應。一般而言，反應混合物之 pH 值可包含介於大於約 7 至約 12 之間的 pH 值。在一具體實例中，使用鹼性化合物維持反應混合物之 pH 值在約 9 至約 11.5。在另一具體實例中，當控制鹼性化合物之添加以維持反應混合物之 pH 值在約 9 至約 10.5 之範圍內時可獲得有益結果。在另一具體實例中，反應之 pH 值可維持在約 9.5 至約 10.5 之範圍內。在另一具體實例中，反應之 pH 值維持在約 9.5 至約 10.1 之範圍內。本文提及之術語「pH」意謂在反應溫度下在反應溶液中用配備有 Thermoscientific #8272BN pH 探頭之 pH 計量測的 pH 值，該 pH 計可使用獲自 Fisher Scientific 之標準 pH 7 及 pH 10 緩衝液校準。可使用具有一或多個恆定添加速率或間歇添加之鹼性化合物添加方案（profile）作為 pH 值控制之另一系統。鹼性化合物可為例如氫氧化鈉（NaOH）。

無論使用 pH 值控制抑或 NaOH 添加方案，所添加之總 NaOH 在一具體實例中一般範圍為每莫耳所添加之總過氧化氫約 0.01 莫耳至約 0.15 莫耳 NaOH；在另一具體實例中每莫耳所添加之總過氧化氫約 0.02 莫耳至約 0.10 莫耳 NaOH；且在另一具體實例中範圍為每莫耳所添加之總過氧化氫約 0.04 莫耳至約 0.08 莫耳 NaOH。

本發明反應方法之反應溫度可視諸如所用之特定腈及

鹼性化合物之因素而變化。一般而言，反應溫度可維持在介於約 20°C 與約 100°C 之間。可採用範圍為約 0°C 至約操作壓力下混合物之沸點溫度的溫度，但通常可使用約 20°C 至約 100°C 之溫度，較佳溫度範圍為約 20°C 至約 60°C；且更佳溫度範圍為約 40°C 至約 50°C。一般而言，本發明方法之反應溫度愈高，則獲得高烯烴轉化率所需之反應時間愈短。舉例而言，在約 20°C 下可能使用長達約 24 小時之反應時間，而當需要少於約 6 小時之反應時間時，反應溫度可提高至約 50°C。在另一具體實例中，當在高於一或多種反應物或溶劑之沸點下操作時，在足以維持反應物至少部分地呈液相之壓力下操作可能較佳。

在一不同具體實例中，本發明方法之反應溫度可藉由在反應混合物之低沸點組分之沸點下，視情況藉由施加真空在低於大氣壓力下操作而控制，其中使由低沸點組分沸騰形成之蒸氣的至少一部分冷凝；隨後視情況使冷凝蒸氣再循環至反應混合物。

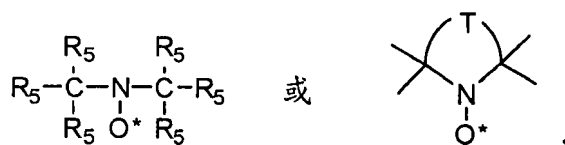
在使可能趨向於自由基聚合之二乙烯基芳烴環氧化的情況下，一般可使用低於約 70°C 之溫度來避免烯系雙鍵之非所需聚合，但在另一具體實例中低於約 60°C 之溫度可能更佳。

可視情況採用多種添加劑作為本發明之一部分，包括例如自由基聚合抑制劑。舉例而言，可向本發明方法之任何步驟添加一或多種自由基聚合抑制劑，該等步驟包括例如反應步驟、回收步驟及/或純化步驟。抑制劑可包含酚；

氮醌；醌；芳族硝基化合物、硝基酚、胺；亞硝基化合物；氮氧化物；或其混合物。

可用於本發明之自由基聚合抑制劑包括例如酚，諸如 4-甲氧基苯酚、4-第三丁基兒茶酚或 2,6-二-第三丁基-4-甲氧基苯酚；氮醌，諸如 1,4-二羥基苯或 3,5-二-第三丁基苯-1,2-二酚；醌，諸如 1,4-苯醌或萘-1,2-二酮；芳族硝基化合物，諸如 1,3-二硝基苯或 1,4-二硝基苯；硝基苯酚，諸如 2-(第三丁基)-4,6-二硝基苯酚、4-甲基-2-硝基苯酚或 4-甲基-2,6-二硝基苯酚；胺，諸如啡噻吡、N¹-苯基-N⁴-丙基苯-1,4-二胺、N-(1,4-二甲基戊基)-N'苯基-對苯二胺、N,N-二乙基羥基胺或 2,2,6,6-四甲基哌啶；亞硝基化合物，諸如 N-亞硝基苯基羥基胺銨鹽；氮氧化物（詳細描述於下文中）；或其混合物。

氮氧化物為一類尤其適用於本發明之自由基聚合抑制劑。如本文所用之術語「氮氧化物 (nitroxide)」與此項技術中通常所用之術語「胺氧基 (aminoxyl)」、「硝醌基 (nitroxyl)」或「受阻胺硝醌基 (hindered amine nitroxyl radicals)」同義。氮氧化物一般為具有至少一個 NO*基團之化合物，其中*星號表示未成對電子，且氮原子鍵結至兩個碳原子，其中該兩個碳原子均無氫原子與之連接。適用於本發明之氮氧化物具有以下通用結構：



其中各 R_5 個別地為具有 1 至 18 個碳原子之烷基，且 T 為需要形成 5 或 6 員環之基團。兩個或兩個以上硝鹽基可藉由以鍵聯基團經 T 部分鍵聯兩個上述環結構而存在於同一分子中。氮氧化物較佳選自由以下組成之群：

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶（此項技術中亦稱作 TEMPO）、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇（此項技術中亦稱作 4-羥基 TEMPO）、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丙氧基哌啶、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-烯丙氧基-哌啶、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-乙醯胺基哌啶、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-(N-丁基甲醯胺基)哌啶、

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基乙醯氧基)哌啶、

硬脂酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

乙酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

丁酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

2-乙基己酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

辛酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

月桂酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

苯甲酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

4-第三丁基苯甲酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、

丁二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 己二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 正丁基丙二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 鄰苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 間苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 對苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、
 六氫對苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)
 酯、

N,N'-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二醯胺、
 N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己內醯胺、
 N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-十二烷基丁二醯
 亞胺、

2,4,6-參-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-
 基)]-對稱三吡、

4,4'-伸乙基雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)、
 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2,3-二羥基丙氧基)哌啶、
 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-羥基-4-氧雜戊氧基)哌
 啶，及

二第三丁基硝醯基。

在一較佳具體實例中，適用於本發明之氮氧化物可選
 自由癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、1-氧基
 -2,2,6,6-四甲基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇、1-
 氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶及其混合物組成之群。

可使用來自上述同一類別（例如氮氧化物）內之抑制劑的組合；或可使用來自以上不同類別之抑制劑的組合，例如酚系抑制劑可與氮氧化物組合使用。在一具體實例中，使用 4-第三丁基兒茶酚與癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯或 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇之組合抑制製備二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBD0）之反應中的自由基聚合。

反應步驟中所引入之自由基聚合抑制劑可以各種形式（例如，呈純淨形式或溶解於溶劑中之溶液形式的抑制劑）且以各種添加方法（諸如：一次性、連續或間歇）添加。適用於本發明之抑制劑的濃度可為例如以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計約 0.01 wt% 直至約 5 wt%。在另一具體實例中，抑制劑之濃度範圍較佳可為以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計約 0.1 wt% 至約 2.0 wt%。

抑制劑可在反應開始時（在加熱之前）全部添加，間歇（例如每 30 分鐘）添加或連續添加。可使用添加方法之組合，例如可在反應開始時添加總抑制劑之一部分，且可在反應期間連續添加抑制劑之剩餘部分。當間歇或連續添加抑制劑時，單位時間內所添加之總抑制劑之比例可為線性或非線性的。若使用連續抑制劑添加，則添加可停止一段時間，尤其在接近反應結束時，此舉可提供較高之抑制劑使用效率而不會有損所要產物之產率。

自由基聚合抑制劑可以其純淨形式或於適合溶劑中之溶液形式引入。抑制劑所用之溶劑可為例如任何一或多種

上述相同反應溶劑。舉例而言，抑制劑可以於任何適合溶劑中之溶液形式引入，該等溶劑包括例如水、甲醇、乙腈、單氧化烷基乙烯基芳烴（例如單氧化乙基乙烯基苯）、二乙烯基芳烴（例如二乙烯基苯）、單氧化二乙烯基芳烴（例如單氧化二乙烯基苯）、二氧化二乙烯基芳烴（例如二氧化二乙烯基苯），或其混合物。在一具體實例中，抑制劑可為例如 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇，且可在反應步驟期間以 20% 水溶液形式引入。

在一較佳具體實例中，添加至反應混合物中之自由基聚合抑制劑之總量以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計可佔約 0.01 wt% 至約 5.0 wt%。在另一具體實例中，添加至反應混合物中之自由基聚合抑制劑之總量以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計可為約 0.1 wt% 至約 2.0 wt%。自由基聚合抑制劑可一次性、間歇、連續添加或使用添加方法之組合添加至反應混合物中，其中抑制劑可以其純淨形式或於適合溶劑中之形式添加。

在一較佳具體實例中，自由基聚合抑制劑可包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶或 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶之經取代形式。在另一具體實例中，自由基聚合抑制劑可包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇；1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶；癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯；4-第三丁基兒茶酚；或其混合物。在另一具體實例中，自由基聚合抑制劑可包含癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯，其可在反應過程期間間歇或連續添加，添加至反

應混合物中之總量以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計為例如約 0.1 wt% 至約 2.0 wt%。在另一具體實例中，自由基聚合抑制劑可包含 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇，其可在反應過程期間間歇或連續添加，添加至反應混合物中之總量以反應中所添加之總二乙烯基芳烴計為例如約 0.1 wt% 至約 2.0 wt%。

在另一具體實例中，本發明方法可視情況單獨採用自由基抑制劑，或採用自由基抑制劑與含氧氣氣體之組合；或該方法可單獨採用含氧氣氣體。一般而言，含氧氣氣體可為氧氣-氮氣混合物。在一具體實例中，氧氣-氮氣混合物可包含至多約 21% 氧氣，其餘為氮氣。在另一具體實例中，含氧氣氣體可為氧氣-氮氣混合物，其包含至多約 10% 氧氣，其餘為氮氣。一般而言，氣體混合物之流速可包含每分鐘總反應器體積之約 0.01 倍至約 1.0 倍。

在一具體實例中，配合使用可能因活性而需要氧氣之自由基抑制劑，該方法之蒸氣相亦可包括至多約 21% 氧氣，其餘包含氮氣。在其他具體實例中，氣體中之氧氣含量一般可為至多約 21%，較佳至多約 10%，且更佳至多約 5%，其餘為氮氣或視情況選用之另一惰性氣體或惰性氣體混合物。

在另一具體實例中，含氧氣氣體可直接引入方法之液相中，視情況進行攪拌以輔助氣體分散於整個液相中而提高液相中之氧氣吸收。在一較佳具體實例中，將具有約 5% 氧氣且其餘為氮氣的氣體組成物連續地直接引入反應之液

相中。氣體之流速可為每分鐘約 $(0.01 \times \text{總反應器體積})$ 直至每分鐘約 $(1.0 \times \text{總反應器體積})$ 。在另一更佳具體實例中，流速可為每分鐘約 $(0.05 \times \text{總反應器體積})$ 直至每分鐘約 $(0.5 \times \text{總反應器體積})$ 。

可視情況向初始反應混合物中添加水（在添加過氧化氫或預形成之過氧羧醯亞胺酸之前），一般相對於初始反應混合物之重量，其量為約 1 wt% 至約 8 wt%。

緩衝劑（諸如鹼金屬磷酸鹽）亦可視情況與鹼性化合物組合添加至反應混合物中。可用於本發明之鹼金屬磷酸鹽包括例如磷酸二氫鈉（ NaH_2PO_4 ）；磷酸二氫鉀（ KH_2PO_4 ）；無水或水合形式之磷酸氫二鈉（ Na_2HPO_4 ），例如十二水合物 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ；磷酸氫二鉀（ K_2HPO_4 ）；或其混合物。

可視情況向初始反應混合物中添加螯合劑（諸如乙二胺四乙酸或其二鹼金屬鹽（例如二鈉）），相對於過氧化氫之重量，其量為約 0.01 wt% 至約 1 wt%。

本發明之反應可以多種方式進行，包括例如分批法、半分批法、連續法或其組合。本發明中可採用分批、間歇或連續反應方法；且反應物可以任何適宜次序引入反應混合物中。在一較佳具體實例中，反應可以（i）分批方式；或（ii）連續方式進行。當採用當場形成過氧羧醯亞胺酸環氧化劑之程序時，分批反應之一適宜方法包含向反應混合物中添加過氧化氫，例如宜向待環氧化之二乙烯基芳烴化合物及有機腈於含有足以使初始 pH 值在本發明範圍內之鹼

之溶劑中的攪拌混合物中添加約 30%至約 75%濃度之市售過氧化氫水溶液。儘管可控制過氧化氫饋入速率以維持所要反應溫度，但反應混合物較佳可經冷卻。亦可按需要將其他鹼饋入反應混合物中以維持混合物之 pH 值在本發明之範圍內。在另一具體實例中，在此操作方法中，全部量之鹼性化合物可在反應開始時添加至反應混合物中。舉例而言，鹼性作用之鹽（諸如碳酸氫鈉、苯酚鉀、乙酸鈉及其類似物；或其混合物）可用於以此方式維持反應之所要 pH 值。

或者，可藉由向裝備有溫度控制工具的攪拌反應器（宜為高壓釜）中饋入預形成之過氧羧醯亞胺酸及先前所指出類型中之適合溶劑進行反應，較佳在所要鹼存在下。隨後，視維持反應混合物之 pH 值在較佳範圍內所需要，在有或無額外鹼性化合物之情況下向反應器中饋入待環氧化之二乙烯基芳烴化合物直至完成反應器饋入。對於以上任一次序之添加，在已添加所有反應物之後，通常可能需要在反應溫度下持續攪拌反應混合物一段時間以促進所要反應程度，視情況添加有額外鹼性化合物以維持 pH 值在較佳範圍內。

本發明方法可在前述類型之裝置中連續進行，例如，藉由使上述初始饋料部分反應，隨後分別向反應器中連續添加二乙烯基芳烴化合物、過氧化氫及有機胺，且連續或間歇添加較佳量之鹼，同時連續地或間歇地自反應器中取出含二氧化二乙烯基芳烴之已反應混合物。藉由使用連續

攪拌槽反應器 (CSTR)、塞流反應器 (PFR)、環式反應器或其組合，在有或無串聯或並聯之外部交換器之情況下，可獲得相同有利結果。可使用泵使反應混合物以連續流形式循環穿過反應器，其中可在足以與可達成實質反應之反應混合物之取出點分離的各別點向該反應器中連續饋入待環氧化之二乙烯基芳烴化合物、過氧化氫、腈及鹼性化合物，隨後自反應器移出含產物之混合物。

或者，可沿反應混合物穿過管狀或其他適合形式之反應器（其中可維持適當溫度）之流動路徑在間隔點饋入二乙烯基芳烴化合物。溫度控制可藉由外部冷卻或蒸發混合物之揮發性組分，例如亦可至少部分地用作反應物之溶劑及/或稀釋劑之液化氣態烴，諸如丁烷或異戊烷而達成，調節系統之壓力以便此揮發性組分將在所要反應溫度下蒸發。如在方法之前述修改中，可在饋入待環氧化之二乙烯基芳烴化合物之點之間的中間點向反應混物流中饋入（較佳分別饋入）所用過氧化氫溶液及/或鹼溶液。在任何此等操作方法中，可用預形成過氧羧醯亞胺酸之饋料流替代過氧化氫及腈饋料。過氧羧醯亞胺酸環氧化劑宜以製備時所呈現之粗反應混合物形式饋入，製備較佳在如上文先前所述較佳進行環氧化之鹼性 pH 值下進行。

藉由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴可以任何適合方式自反應混合物回收，其中需考慮此等化合物之反應性質，尤其環氧化物環在水性介質中進行水合或醇解之趨勢，該水合或醇解在中性條件下緩慢且在酸性或鹼性條

件下更快速。回收二氧化二乙烯基芳烴產物之一種適合方法可為蒸餾。在一具體實例中，可使用蒸餾法獲得純度大於約 80%之二氧化二乙烯基苯產物；在另一具體實例中獲得純度大於約 90%之二氧化二乙烯基苯產物；或在另一具體實例中獲得純度大於約 95%之二氧化二乙烯基苯產物。

視二氧化二乙烯基芳烴與可與其一起獲得之副產物醯胺的相對沸點而定，可在蒸餾出二氧化二乙烯基芳烴之前或之後回收醯胺。舉例而言，在大約中性條件下使用減壓急驟蒸餾可為在有或無醯胺之情況下回收環氧化物的較佳方法。

在另一具體實例中，萃取繼而蒸餾可為可用於回收二氧化二乙烯基芳烴之另一方法。在蒸餾二氧化二乙烯基芳烴產物之前，萃取可尤其有效地分離水溶性醯胺副產物。舉例而言，當使用乙腈製備過氧乙醯亞胺酸環氧化劑時，形成副產物乙醯胺。乙醯胺可實質上藉由萃取而與二氧化二乙烯基芳烴分離。較佳可用額外水稀釋反應混合物；隨後用水不溶性有機萃取溶劑萃取，得到 (i) 含有大部分乙醯胺及甲醇或其他水溶性反應溶劑之水層；及 (ii) 具有大部分二氧化二乙烯基芳烴產物之有機層。

適用於本發明之有機萃取溶劑可包含氯化有機溶劑、醚、芳族烴、酮、酯或其混合物。適合有機萃取溶劑包括例如氯化有機溶劑，諸如氯仿及二氯甲烷；醚，諸如二乙醚；芳族烴，諸如苯及甲苯；酮，諸如 4-甲基戊酮；酯，諸如乙酸乙酯；或其混合物。有機溶液中之二氧化二乙烯

基芳烴產物可視情況用水洗滌以移除任何痕量水溶性雜質，隨後可藉由蒸餾移除萃取溶劑，得到含有至少大於組成物中所存在之約 50 wt% 二氧化二乙烯基芳烴的粗二氧化二乙烯基芳烴產物，其可原樣使用或經進一步純化以增加產物組成物中二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBD0）之量。

本發明之用於純化二氧化二乙烯基芳烴之上述方法之一具體實例包括例如以下步驟：（1）用水稀釋反應混合物，（2）用水不溶性萃取溶劑（諸如氯仿、二氯甲烷、二乙醚、苯、甲苯或其他）萃取反應混合物，（3）用水洗滌所得二氧化二乙烯基芳烴-溶劑層，（4）藉由蒸餾移除萃取溶劑及殘餘水，得到粗二氧化二乙烯基芳烴產物，隨後視情況（5）蒸餾粗二氧化二乙烯基芳烴產物，獲得高純度二氧化二乙烯基芳烴。過濾可視情況與此方法組合使用或在反應或純化步驟之任何點使用以分離任何固體雜質。舉例而言，在苯甲醯胺作為副產物的情況下，可在萃取步驟期間使苯甲醯胺沈澱；且可使用過濾自二氧化二乙烯基芳烴中移除苯甲醯胺。

可使用任何熟知之適合方式蒸餾粗二氧化二乙烯基芳烴產物，包括例如急驟蒸餾。在一具體實例中，可例如在以下條件下進行蒸餾：一般而言，在一具體實例中，可在約 60°C 至約 280°C 之溫度下進行蒸餾；在另一具體實例中約 90°C 至約 200°C；在另一具體實例中約 100°C 至約 195°C；且在另一具體實例中約 130°C 至約 170°C。蒸餾之壓力一般可為在一具體實例中約 10 Pa 至約 93000 Pa；在另一具體實例

中約 10 Pa 至約 13000 Pa；在另一具體實例中約 10 Pa 至約 3300 Pa；且在另一具體實例中約 10 Pa 至約 2600 Pa。

純化蒸餾可在熟習此項技術者已知之適合設備中進行，包括例如攪拌膜蒸發器 (wiped film evaporator)、降膜蒸發器 (falling film evaporator)、蒸餾塔、分批蒸餾及其類似設備，或其組合。本發明之蒸餾/純化步驟可包含分批法、半分批法、連續法或其組合。

在純化 (例如蒸餾) 步驟期間長時間熱處理本發明之二氧化二乙烯基芳烴產物可造成寡聚物形成，包括例如在反應步驟中產生之環氧基之寡聚物 (諸如二聚物、三聚物及/或四聚物)。為避免寡聚物形成，可在真空條件下在較低溫度下以較長時期進行純化或在急驟條件下在較高溫度下以較短時期進行純化。

由二氧化二乙烯基芳烴產物在蒸餾期間持久加熱形成的寡聚物可能造成如下情形：其中含寡聚物之二氧化二乙烯基芳烴變得過於黏稠而不能流出加工裝置，且亦可能導致二氧化二乙烯基芳烴產物之回收損失。因此，在一可選具體實例中，可向通至純化製程之饋料流中添加足量「高沸點鍋爐防垢劑 (pot boiler)」化合物以在本發明所用之設備中維持製程流之可流動性。舉例而言，為維持製程流之可流動性，一般可添加約 5 wt% 至約 50 wt%、較佳約 5 wt% 至約 40 wt%、更佳約 10 wt% 至約 35 wt% 且甚至更佳約 20 wt% 至約 30 wt% 之高沸點鍋爐防垢劑。適用於本發明之高沸點鍋爐防垢劑一般在 1 大氣壓 (101325 Pa) 下沸點高於

約 280°C，且在 25°C 下蒸氣壓為約 < 20 Pa。

適用於本發明之鍋爐防垢劑的實例包括例如礦物油；液體環氧樹脂，諸如 DER™ 383 及 DER™ 331 (The Dow Chemical 公司之商標)；熱傳流體，諸如 Thermia-C™ (Shell 公司之商標)、Dowtherm MX™ (The Dow Chemical 公司之商標) 及 Dowtherm T™ (The Dow Chemical 公司之商標)；或其混合物。視情況，可將上述抑制劑之具體實例及其組合添加至純化步驟或裝置中以防止二氧化二乙烯基芳烴產物中之殘餘烯系雙鍵聚合。

反應溶劑以及反應流出物中所存在之未反應腈及視情況使用之萃取溶劑可自本發明方法中之任何流回收，包括例如：(1) 自反應混合物本身回收；(2) 自獲自萃取及水洗滌之水層回收；(3) 自來自萃取或水洗滌之有機層回收；及 (4) 在蒸餾之前自粗二氧化二乙烯基芳烴產物回收。可藉由此項技術中之任何熟知方式實現反應及/或萃取溶劑及腈之回收，但可較佳藉由蒸餾進行。

所回收之本發明反應之醯胺副產物可以多種已知方式用作有價值之化合物。在一具體實例中，可能較佳將醯胺副產物轉化為腈，其可再循環至方法中以製備更多過氧羧醯亞胺酸環氧化劑供本發明方法使用。多種方法可用於將醯胺轉化為腈，例如可使醯胺與五氧化二磷或五氯化磷反應之方法。可用於將醯胺轉化為腈之其他方法描述於 Beller 等人, Chemical Communications, (2009), 第 4883 頁；及 Kologrivova 等人, Maslozhirovaya Promyshlennost, (1978),

第 11 卷，第 37-38 頁中，該等文獻各以引用的方式併入本文中。

在本發明方法之一具體實例中，過氧羧醯亞胺酸可如先前所述當場產生。本發明方法亦可包括如下步驟，諸如：

- (1) 回收且再循環在反應或萃取步驟中所用之所有溶劑，
- (2) 以各別流形式回收單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴及/或二氧化二乙烯基芳烴；(3) 使反應之醯胺副產物與二氧化二乙烯基芳烴產物分離；(4) 將醯胺轉化為腈；及/或(5) 在環氧化製程中再循環所轉化之腈。製程中所形成之任何單氧化二乙烯基芳烴可再循環至反應中，以使單氧化二乙烯基芳烴進一步轉化為二氧化二乙烯基芳烴，或視情況單氧化二乙烯基芳烴可以各別產物流形式自製程中取出。此外，本文所述之任何添加劑可與本發明方法組合使用。

參考圖 1，其展示本發明方法之一具體實例，一般由數字 10 表示，包括二乙烯基芳烴之饋料流 31、過氧化氫水溶液之饋料流 32、鹼性化合物之饋料流 33、腈化合物之饋料流 34、自由基聚合抑制劑之饋料流 35、含氧氣氣體混合物之饋料流 36，及反應溶劑之饋料流 37；全部經饋至一反應裝置（本文中為反應器 30）中以實施本發明之反應。反應器 30 之產物流 38 可作為饋料流 38 引入一分離/回收裝置（本文中為裝置 40）中，在裝置 40 中二氧化二乙烯基芳烴產物流 41 與其他反應組分分離且由裝置 40 回收。舉例而言，反應組分可與二氧化二乙烯基芳烴產物在裝置 40 中分

離且送至另一加工單元，回收，淨化及/或再循環，諸如醃胺流 42、腈流 43、水流 44 及溶劑流 45。任何再循環流可能需要週期性或連續淨化以限制雜質之形成。水性廢料流 46 亦可自裝置 40 移出且送至廢料回收單元（圖中未示）。

來自裝置 40 之產物流 41 隨後可作為饋料流 41 引入一純化製程/裝置（本文中為裝置 50）中；在裝置 50 中產物經進一步純化形成純化產物流 51，離開裝置 50。有機廢料流 52 亦可自裝置 50 移出且送至有機廢料回收單元（圖中未示）。離開裝置 50 之流 53 可能含有單氧化二乙基芳烴、單氧化烷基-乙基-芳烴或其混合物；且該流 53 可經純化形成單氧化二乙基芳烴、單氧化烷基-乙基-芳烴或其混合物之純化產物流（圖中未示）。此外，經純化之後該純化流可送至另一加工單元，回收，淨化及/或再循環。

再次參考圖 1，在另一可選具體實例中，離開裝置 40 之醃胺流 42 的一部分或全部可經由流 42a 送至一轉化單元（本文中為裝置 60）；在裝置 60 中醃胺流可藉由已知方式轉化為腈；且隨後，來自裝置 60 之已轉化腈流 61 可經由饋料流 61 再循環至反應器 30。在另一具體實例中，來自裝置 60 之廢料流 62 可離開裝置 60 且視情況送至另一加工或處置單元。

現參考圖 2，其展示本發明方法之另一具體實例，一般由數字 20 表示，包括二乙基芳烴之饋料流 31、過氧化氫水溶液之饋料流 32、鹼性化合物之饋料流 33、腈之饋料流 34、自由基聚合抑制劑之饋料流 35、含氧氣氣體混合物之

饋料流 36 及反應溶劑之饋料流 37；全部經饋至一反應裝置（本文中為反應器 30）中以實施本發明之反應。在此具體實例中，來自反應器 30 之產物流 38 可作為饋料流 38 引入一萃取/水洗滌裝置（本文中為裝置 70）中，其中在裝置 70 中二氧化二乙烯基芳烴產物流 71 與其他反應組分分離且用水洗滌。舉例而言，將萃取溶劑流 72 及水流 73 饋入裝置 70 中以實施萃取/水洗滌。隨後，舉例而言，反應組分可藉由萃取在裝置 70 中與二氧化二乙烯基芳烴產物分離且送至另一加工單元，回收，淨化及/或再循環，諸如醃胺流 74、腈流 75、水流 76 及萃取溶劑流 77。任何再循環流可能需要週期性或連續淨化以限制雜質之形成。水性廢料流 78 亦可自裝置 70 移出且送至廢料回收單元（圖中未示）。

來自裝置 70 之產物流 71 隨後可作為饋料流 71 引入一萃取溶劑回收裝置（本文中為裝置 80）中；其中產物流 81 離開裝置 80 且其中產物中之萃取溶劑可經分離且經由萃取溶劑流 82 送至另一加工單元。

來自裝置 80 之產物流 81 隨後可經引入一純化製程/裝置（本文中為裝置 90）中；在裝置 90 中產物流 81 經進一步純化形成純化產物流 91，離開裝置 90。有機廢料流 92 亦可自裝置 90 移出且送至有機廢料回收單元（圖中未示）。離開裝置 90 之流 93 可能含有單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴或其混合物；且該流 93 可經純化形成單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴或其混合物之純化產物流（圖中未示）。此外，經純化之後該純化流可

送至另一加工單元，回收，淨化及/或再循環。

再次參考圖 2，在另一可選具體實例中，離開裝置 70 之醃胺流 74 之一部分或全部可經由流 74a 送至一轉化單元（本文中為裝置 60），在裝置 60 中醃胺流可藉由已知方式轉化為腈，且隨後，來自裝置 60 之已轉化之腈流 61 可經由饋料流 61 再循環至反應器 30。在另一具體實例中，來自裝置 60 之廢料流 62 可離開裝置 60 且視情況送至另一加工單元或一處置單元。

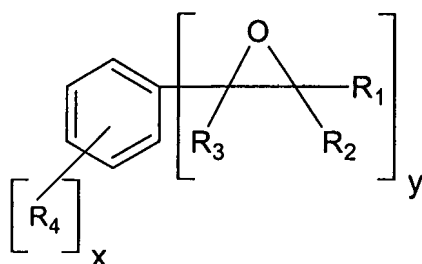
本發明之上述方法可包括熟習此項技術者熟知用於加工本發明方法之一或多種流出物或流的裝置、儀器及設備之一或多種組合，包括例如任何種類之容器；諸如反應器，包括分批反應器、半分批反應器、CSTR、管式反應器或其組合；分離器（分批、半分批或連續），包括例如汽提容器、蒸餾塔、萃取單元、過濾裝置、急驟蒸餾器（flash）、蒸發器、離心機、攪拌器；冷凝器；管；導管；熱交換器；儲存槽；泵；壓縮機；閥；凸緣；任何上述裝置內所用之任何內部元件，諸如塔填充物；及此項技術中熟知用於加工本發明之產物及/或在另一方法中消耗該等產物的任何其他設備或連接件。

藉由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴、尤其源自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴（諸如二氧化二乙烯基苯（DVBDO））為二環氧化物類，相較於習知環氧樹脂，其液體黏度相對較低而剛性較高。

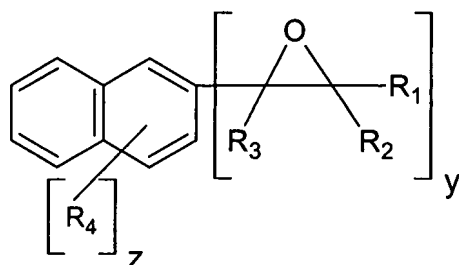
藉由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴可包含例

如在任何環位置中帶有兩個乙烯基之任何經取代或未經取代之芳烴核。二氧化二乙烯基芳烴之芳烴部分可由苯、經取代苯或（經取代）連環苯或同系鏈結之（經取代）苯或其混合物組成。二氧化二乙烯基芳烴之二乙烯基芳烴部分可為鄰位、間位或對位異構體或其任何混合物。其他取代基可由抗氧化基團組成，包括飽和烷基、芳基、鹵素、硝基、異氰酸酯基或 $R'O-$ ，其中 R' 可與上文所定義相同。連環苯可由萘、四氫萘及其類似物組成。同系鏈結之（經取代）苯可由聯苯、二苯基醚及其類似物組成。

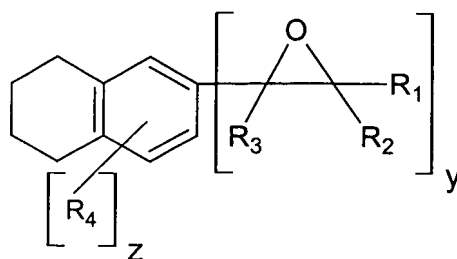
藉由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴產物可一般由如下通用化學結構 V-VIII 說明：



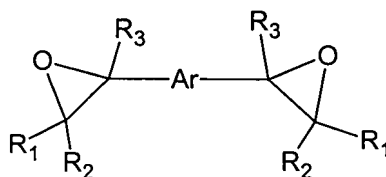
結構 V



結構 VI



結構 VII



結構 VIII。

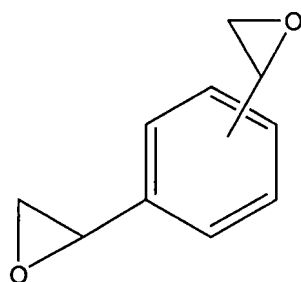
在本發明二氧化二乙烯基芳烴產物之上述結構 V、VI、VII 及 VIII 中，各 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 可個別地為氫、烷基、環烷基、芳基或芳烷基，其中該烷基、環烷基、芳基及芳烷基可具有 1 至約 18 個碳原子、較佳 1 至 4 個碳原子；或抗氧化基團，包括例如鹵素、硝基、異氰酸酯基或 $R'O$ 基團，其中 R' 可為具有 1 至約 18 個碳原子、較佳 1 至 4 個碳原子之烷基、芳基或芳烷基； x 可為 0 至 4 之整數； y 可為大於或等於 2 之整數； $x+y$ 可為小於或等於 6 之整數； z 可為 0 至 6 之整數； $z+y$ 可為小於或等於 8 之整數；且 Ar 為包括例如 1,3-伸苯基之芳烴片段。

視起始物質中烷基-乙烯基-芳烴之存在而定，藉由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴產物可包括例如單氧化烷基-乙烯基-芳烴。二氧化二乙烯基芳烴之結構及結構異構體之組成由所用二乙烯基芳烴原料決定。使烯鍵環氧化之

反應一般不會影響反應物轉化時之異構體分佈。

在本發明之一具體實例中，由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴可包括例如二氧化二乙烯基苯、二氧化二乙烯基萘、二氧化二乙烯基聯苯、二氧化二乙烯基二苯基醚及其混合物。

在本發明之一較佳具體實例中，環氧樹脂調配中所用之二氧化二乙烯基芳烴可為例如 DVBDO。適用於本發明之二氧化二乙烯基芳烴組分最佳包括例如由以下化學式之結構 IX 說明的 DVBDO：

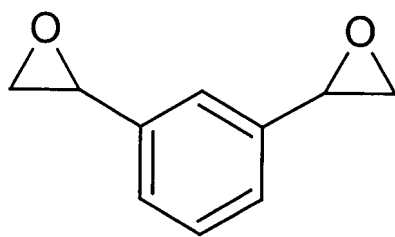


結構 IX。

上述 DVBDO 化合物之化學式可為如下： $C_{10}H_{10}O_2$ ；DVBDO 之分子量為約 162.2；且 DVBDO 之元素分析為約：C，74.06；H，6.21；及 O，19.73，其中環氧當量為約 81 g/mol。

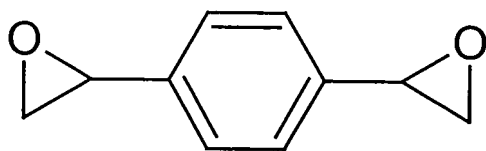
二氧化二乙烯基芳烴、尤其源自二乙烯基苯之二氧化二乙烯基芳烴（諸如 DVBDO）為二環氧化物類，相較於習知環氧樹脂，其液體黏度相對較低而剛性及交聯密度較高。

以下結構 X 說明適用於本發明之 DVBDO 的較佳化學結構的一具體實例：



結構 X。

以下結構 XI 說明適用於本發明之 DVBDO 的較佳化學結構的另一具體實例：



結構 XI。

當藉由本發明方法製備 DVBDO 時，可能獲得三種可能異構體之一：鄰位、間位及對位。因此，本發明包括由任一上述結構個別說明或由其混合物說明的 DVBDO。上述結構 X 及 XI 分別展示 DVBDO 之間位 (1,3-DVBDO) 異構體及 DVBDO 之對位 (1,4-DVBDO) 異構體。鄰位異構體很少；且通常大多數情況下製備之 DVBDO 的間位異構體 (結構 X) 與對位異構體 (結構 XI) 之比率一般在約 9:1 至約 1:9 之範圍內。本發明較佳包括結構 X 與結構 XI 之比率為約 6:1 至約 1:6 之範圍作為一具體實例，且在其他具體實例中，結構 X 與結構 XI 之比率可為約 4:1 至約 1:4 或約 2:1 至約 1:2。

二氧化二乙烯基芳烴之結構及結構異構體之組成由所用二乙烯基芳烴原料決定。在一具體實例中，間位:對位比

率一般在約 9:1 至約 1:9 之範圍內的二乙烯基苯原料較佳。在另一具體實例中，二乙烯基苯原料可為約 6:1 至約 1:6；在另一具體實例中約 4:1 至約 1:4；在另一具體實例中約 2.5:1 至約 1:2.5；或在另一具體實例中約 1.5:1 至約 1:1.5。在一較佳具體實例中，二乙烯基苯及二氧化二乙烯基苯之間位:對位比率均可在約 9:1 至約 1:9 比率之範圍內；且在另一具體實例中，二乙烯基苯及二氧化二乙烯基苯之間位:對位比率均可在約 2.5:1 至約 1:2.5 比率之範圍內。

原料亦可含有雜質，包括（但不限於）乙基乙烯基苯（EVB）、萘、多乙基苯（例如二乙基苯、三乙基苯、四乙基苯、五乙基苯、二苯基乙烷、其他烷基化苯及較高分子量油）、自由基抑制劑或其混合物。饋料中之二乙烯基苯含量在一具體實例中可大於 55%；在另一具體實例中大於 63%；在另一具體實例中大於 80%；在另一具體實例中大於 90%；或在另一具體實例中大於 95%。所產生且必須分離以獲得較高純度 DVBD0 的副產物 EVBO 之量係由 DVB 原料組成決定。在一較佳具體實例中，二乙烯基芳烴原料純度可大於約 80%。

在一具體實例中，本發明方法可尤其適於製備二氧化二乙烯基苯，一種低黏度液體環氧樹脂。由本發明方法製備之二氧化二乙烯基芳烴在 25°C 下之黏度一般在約 10 mP-s 至約 100 mP-s、較佳約 10 mP-s 至約 50 mP-s、且更佳約 10 mP-s 至約 25 mP-s 之範圍內。

本發明之二氧化二乙烯基芳烴之效用因其熱穩定性而

可為有利的，該熱穩定性使其可在中等溫度下（例如在約 100℃ 至約 200℃ 下）調配或加工達數小時（例如至少 2 小時）而不會寡聚或均聚。調配或加工期間之寡聚或均聚可能因黏度或膠凝（交聯）之實質增加而明顯。本發明之二氧化二乙烯基芳烴具有足夠熱穩定性使得其不會在中等溫度下調配或加工期間經歷黏度或膠凝之實質增加。

本發明之二氧化二乙烯基芳烴產物可用於製備環氧樹脂組成物或調配物，該等環氧樹脂組成物或調配物又可用於製備塗層、膜、黏著劑、層製品、複合物、電子器件及其類似物形式的熱固物或固化產品。

作為本發明之說明，一般而言，基於本發明之二氧化二乙烯基芳烴產物的樹脂組成物可適用於鑄造、裝填、封裝、模製及工具製造。舉例而言，本發明可用於電氣鑄造應用中；用於塑膠模製及工具製造；及用於製造複合部件。

可添加至本發明之樹脂組成物中的視情況選用之添加劑的種類包括例如其他樹脂、穩定劑、填充劑、塑化劑、催化劑去活化劑及其類似物；及其混合物。

本發明中所用之視情況選用之添加劑的濃度一般可在 0 wt% 至約 99.9 wt%、較佳約 0.1 wt% 至約 99.9 wt%、更佳約 1 wt% 至約 99 wt% 且最佳約 2 wt% 至約 98 wt% 之範圍內。

實施例

以下實施例及比較實施例進一步詳細說明本發明但不應視為限制其範疇。

實施例 1-10 中所用之原材料如下：二乙烯基苯

(DVB)，80%工業級，獲自 Aldrich；乙腈（Optima®級），獲自 Fisher Scientific；甲醇（Optima®級），獲自 Fisher Scientific；過氧化氫水溶液，約 50 重量%，獲自 Aldrich（產品編號 516183）；氫氧化鈉（NaOH）溶液，1.0 N 濃度，獲自 Ricca Chemical 公司（產品編號 7450-32）；碳酸氫鈉，獲自 Fisher Scientific；碳酸氫鉀，獲自 Aldrich；及氯仿（Optima®級），獲自 Fisher Scientific。

實施例 1-10 中之產率如下計算：

以所饋入之二乙烯基苯計 DVBD0 之產率%

由用氯仿萃取及隨後用水洗滌之後獲得的粗反應產物之質量及由內標氣相層析（GC）法量測的粗產物中所存在之 DVBD0 的重量比計算 DVBD0 之產量（公克）。用於計算以所饋入之二乙烯基苯計 DVBD0 之產率%的公式可如下所寫：

$$\text{DVBD0 產量 (公克)} = (\text{用水洗滌後粗產物之重量}) \times (\text{粗產物中之 DVBD0 之重量比})。$$

$$\text{以所饋入之 DVB 計理論 DVBD0 產量 (公克)} = [(\text{所饋入 DVB 試劑之重量}) \times (\text{試劑中 DVB 之重量比}) / (130.2 \text{ g DVB/mol})] \times 162.2 \text{ g DVBD0/mol}。$$

$$\text{DVBD0 產率 (\%)} = (\text{DVBD0 產量 (公克)} / \text{理論 DVBD0 產量 (公克)}) \times 100\%。$$

以所饋入之過氧化氫計環氧化物之產率%

$$\text{所產生之總環氧化物 (mol)} = [(\text{所產生之 DVBD0 (公克)}) / (162.2 \text{ g/mol})] \times 2 + (\text{所產生之 EVBO (公克)}) / (148$$

$\text{g/mol}) + (\text{所產生之 DVBMO (公克)}) / (146 \text{ g/mol})]$ ，其中所產生之 DVBD0、EVBO 及 DVBMO 質量由用水洗滌後粗產物之重量乘以由 GC 重量百分比分析所測定之組分的重量比來確定。

以所饋入之過氧化氫計環氧化物之產率% $= [(\text{所產生之總環氧化物 (mol)}) / (\text{所饋入之過氧化氫 (mol)})] \times 100\%$ 。

藉由氣相層析進行的 DVB、EVBO、DVBMO 及 DVBD0 濃度之分析方法：

使用配備有火焰電游離偵測器、自動注射器、氦氣載氣及 ChemStation 軟體之 Agilent HP-6890 Plus 系列氣相層析儀 (GC) 進行 GC 分析。

GC 操作條件

管柱：DB-1301 (30 m 長度 $\times$ 0.250 mm 內徑 $\times$ 1.00 μm 膜厚度)。

模式：恆定流速

初始管柱流速：1.1 毫升/分鐘 (mL/min)。

初始壓力：約 13.75 psi

偵測器溫度：300°C

注射溫度：280°C

注射體積：1 微升

氣體流速：

○ 氦氣流速：40 mL/min

○ 空氣流速：450 mL/min。

○ 模式：恆定管柱流 + 補充流

○組合流速：45 mL/min。

○氦氣流速：

總流速：約 58 mL/min。

分流流速：約 55 mL/min。

分流比：50:1

GC 溫度程式：

初始溫度 60℃，保持 1 分鐘，隨後以 10℃/min 勻速升至 150℃，以 2℃/min 勻速升至 180℃，保持 5 分鐘，隨後以 10℃/min 勻速升至 250℃且保持 15 分鐘。

GC 校準：

使用多級內標校準獲得組分之定量。二甘二甲醚(雙-2-甲氧基乙基醚)為內標。製備具有下表所示之重量百分比組成的標準物，隨後添加以總組分重量計 1.0 重量%二甘二甲醚。在以下所列之組分中，m-及 p-分別表示間位及對位異構體。

組分	標準物 1 重量%	標準物 2 重量%	標準物 3 重量%
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
乙腈	0.0215	0.5714	4.8673
乙醯胺	0.0500	0.1027	0.4963
氯仿	98.9556	80.7568	57.6050

使用上述 GC 方法分析標準物。使用 Agilent ChemStation 軟體產生具有組分及內標各自之量/面積比的 GC 校準表。由軟體計算穿過校準點之線性線之方程式。由各組分之校準方程式獲得該組分之反應因子。為定量未知樣品，由 ChemStation 軟體自未知樣品中組分之反應、未知樣品中內標之反應、添加至未知樣品中之內標的實際重量及由校準方程式計算的組分之反應因子計算各組分之實際量。此計算方法可見於 Agilent (前 Hewlett Packard 公司) ChemStation 軟體之產品文獻。

GC 樣品製備

使用如下兩種類型之樣品製備：

- (1) 標準 GC 樣品製備
- (2) 氣仿萃取 GC 樣品製備

上述各製備之程序如下所述。

標準 GC 樣品製備：

步驟	操作
1	使用 4 位天平 (4 place balance) 向 1 或 2 打蘭 (dram) 小瓶中稱量 1-2 g 樣品。記錄重量。
2	向樣品中添加 1% 二甘二甲醚 (例如 0.01-0.02 g)。記錄二甘二甲醚重量，精確至第 4 小數位。
3	充分混合樣品，隨後由 GC 分析樣品。在 ChemStation 程序 (sequence) 中輸入以上所記錄之重量。

氣仿萃取 GC 樣品製備：

將萃取 GC 樣品製備用於反應樣品，因為藉由直接注射分析反應樣品因複雜的樣品基質而得到錯誤結果。程序如

下：

步驟	操作
1	自反應器取出約 1 g 經充分攪拌之反應樣品且將樣品轉移至 3 或 4 打蘭小瓶中。記錄重量，精確至 4 位數。
2	向樣品中添加相等重量（約 1 g）之水。
3	向樣品中添加相等重量（約 1 g）之 CHCl_3 。
4	適度混合樣品至少 1 分鐘，隨後將樣品離心以使水與有機層快速分離。
5	將下方有機層吸至各別小瓶中，且記錄重量，精確至 4 位數。
6	向有機層樣品中添加 1-2% 二甘二甲醚（例如 $0.02 \times$ 來自步驟 5 之有機層的重量）且記錄二甘二甲醚之重量，精確至 4 位數。
7	充分混合樣品，隨後由 GC 分析樣品。
8	樣品重量及結果說明： 在 ChemStation 程序表中輸入有機層重量作為樣品重量且輸入二甘二甲醚重量作為 ISTD 重量。藉由（有機層之重量/原始反應樣品之重量）計算倍增因數（multiplication factor）。將 DVB、EVB、EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之結果乘以倍增因數，得到在萃取之前此等組分在反應樣品中之濃度。

下表描述對於不同類型之樣品使用何種 GC 樣品製備方法。

樣品類型	樣品製備及報導之結果
反應樣品：	氣仿萃取 GC 樣品製備。 報導 DVB、EVB、EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之重量%。
來自萃取及水洗滌之有機層及水層：	標準 GC 樣品製備。 報導所有校準組分之重量%。
溶劑汽提之後的有機層：	標準 GC 樣品製備。 報導所有校準組分之重量%。
餾出物：	標準 GC 樣品製備。 報導所有校準組分之重量%及面積%。

粗 DVBDO 中重物質%之分析方法

使用凝膠滲透層析 (GPC) 方法量測反應產物中重物質之濃度 (wt%)。重物質%定義為大於二氧二乙烯基苯之分子的濃度 (重量%)。該方法概述於下。

GPC 管柱：50 Å，5 μm 粒子，300 mm 長度及 7.5 mm 直徑；購自 Polymer Labs

注射尺寸：100 μL

管柱及偵測器溫度：40°C

溶離劑：四氫呋喃 (THF)

偵測器：折射率 (RI)

參考標準物：21000 g/mol 聚苯乙烯 (PS)

將 GPC 層析圖中在 DVBDO 之前溶析之所有峰之面積加在一起，得到重物質之總面積計數。假定重物質與聚苯乙烯具有相同折射率。藉由連續稀釋 5000 ppm PS 標準物製備一系列不同濃度之標準溶液。使用自注射標準物得到之 RI 面積產生線性校準曲線。將 RI 面積相對於 PS 濃度之最佳擬合線方程式移項以求解出 PS 濃度。

在分析之前如上文在 GC 分析程序所述用氯仿萃取反應混合物之樣品，且藉由 GPC 分析萃取之氯仿層的重物質%。用約 1.0 g 萃取物與約 2.0 g THF 充分混合，隨後在注射之前經 0.2 微米過濾器過濾來製備反應混合物之氯仿萃取物樣品以供分析。

藉由以下方程式計算 GPC 倍增因數：

$(\text{萃取物之重量} + \text{THF 之重量}) / \text{萃取物之重量}$ 。

藉由將重物質之總面積計數代入校準方程式中來確定

注射樣品中之重物質濃度。反應混合物中重物質之濃度 (wt%) 係藉由注射樣品中重物質濃度 (wt%) 乘以 GPC 倍增因數且乘以氣仿萃取製備倍增因數而獲得。

過氧化氫濃度之分析方法

將 0.1-1 公克反應混合物樣品(稱量精確至第 4 小數位)置於 250 mL 燒瓶中。添加冰醋酸 (5 mL)，隨後添加 40 mL 去離子水。隨後向燒瓶中添加約 2 公克 (g) 碘化鈉。於中度加熱之熱板上攪拌混合物。向燒瓶中添加一小片 (4 g) 乾冰。繼續攪拌直至乾冰耗盡。向燒瓶中再添加 120 mL 水，隨後使用配備有 DM140-SC 電極之 Mettler Toledo DL55 自動滴定器以 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液滴定溶液至終點。樣品中之過氧化氫重量%如下計算：

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

實施例 1

此實施例 1 中所用之二乙烯基苯 (DVB) 含有 80% DVB 及 20% 乙基乙烯基苯 (EVB)。向 1 L 5 頸圓底燒瓶中饋入二乙烯基苯 (105 g, 0.645 mol DVB, 0.159 mol EVB)、乙腈 (88.1 g, 2.1453 mol) 及甲醇 (210.1 g)。反應燒瓶配備有連接於 Fisher Scientific accumet® AR15 pH 計之 Thermoscientific #8272BN pH 探頭。在混合物劇烈攪拌下使所得溶液升溫至 50°C，之後開始同時添加 51% H₂O₂ 溶液 (72.1 g, 1.0807 mol) 及 1 N NaOH 溶液。經兩小時之時

期添加 H_2O_2 ，同時維持反應溫度在 50°C 且以足以維持 pH 值在 11.0 ± 0.2 之速率添加 NaOH 溶液。完成過氧化物饋入之後，混合物含有 0.72 wt% 過氧化物。在 50°C 及 pH 10.0-11.0 下再蒸餾混合物 3 小時，此時過氧化物為 0.06 wt%。用 500 mL 水稀釋混合物且用 210 g 氯仿萃取三次。用水 (240 g) 洗滌經合併之萃取物兩次，得到 657.7 g 粗產物，根據 GC 內標分析其含有 9.1 g 未反應之 DVB、5.39 g 未反應之 EVB、14.0 g 氧化乙基乙烯基苯 (EVBO)、40.28 g 單氧化二乙烯基苯 (DVBMO) 及 34.4 g DVBDO。未反應之 DVB 為初始 DVB 饋料之 10.8%。以所饋入之 DVB 計，DVBDO 產率為 33% 且 DVBMO 產率為 43%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率 (所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之總和) 為 74%。

實施例 2

使用實施例 1 中所述之程序，使 DVB (80.0 g, 0.4916 mol DVB, 0.1212 mol EVB)、乙腈 (95.85 g, 2.335 mol) 及 51% H_2O_2 (77.86 g, 1.1675 mol) 在甲醇溶劑 (240 g) 中反應，藉由添加 1 N NaOH 控制 pH 值在 11.0 ± 0.2 。未反應之 DVB 為所饋入之初始 DVB 的 1.0%。以所饋入之 DVB 計，DVBDO 產率為 65% 且 DVBMO 產率為 19%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率 (所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之總和) 為 71%。

實施例 3

使用實施例 1 中所述之程序，使 DVB (67.0 g, 0.4117

mol DVB, 0.1015 mol EVB)、乙腈 (98.72 g, 2.4044 mol) 及 51% H_2O_2 (80.19 g, 1.2022 mol) 在甲醇溶劑 (234.5 g) 中反應, 藉由添加 1 N NaOH 控制 pH 值在 11.0 ± 0.2 。未反應之 DVB 為所饋入之初始 DVB 的 0.1%。以所饋入之 DVB 計, DVBD0 產率為 78% 且 DVBM0 產率為 7%。以所饋入之 H_2O_2 計, 環氧基之總產率(所有三種產物 EVBO、DVBM0 及 DVBD0 之總和) 為 63%。

實施例 4

使用實施例 1 中所述之程序, 使 DVB (67.0 g, 0.4117 mol DVB, 0.1015 mol EVB)、乙腈 (98.7 g, 2.4044 mol) 及 51% H_2O_2 (80.17 g, 1.2022 mol) 在甲醇溶劑 (234.5 g) 中反應, 藉由添加 1 N NaOH 控制 pH 值在 10.4 ± 0.2 。DVB 轉化率為 100%。以所饋入之 DVB 計, DVBD0 產率為 81% 且 DVBM0 產率為 4%。以所饋入之 H_2O_2 計, 環氧基之總產率(所有三種產物 EVBO、DVBM0 及 DVBD0 之總和) 為 65%。

實施例 5

此實施例 5 展示使用苯甲腈及碳酸氫鈉替代乙腈及鹼。反應器配置與實施例 1 中相同, 其中例外為未使用 pH 計或苛性加料漏斗。向 1 L 5 頸圓底燒瓶中饋入 DVB (65 g, 0.399 mol DVB, 0.098 mol EVB)、苯甲腈 (97.2 g, 0.942 mol)、甲醇 (292.6 g) 及碳酸氫鈉 (12.66 g, 0.151 mol)。在 25°C 下劇烈攪拌混合物之情況下, 開始添加 51% H_2O_2 溶液 (62.9 g, 0.942 mol)。

經 30 分鐘之時期添加 H_2O_2 ，同時維持反應溫度在 25°C 。完成 H_2O_2 饋入之後，在 25°C 下再攪拌混合物 18 小時，之後 H_2O_2 為 0.58 wt%。經 1 小時逐漸升高溫度至 45°C ；隨後在 45°C 下再維持 1.5 小時，此時剩餘 H_2O_2 為 0.45%。用 600 mL 水稀釋混合物且用 200 g 氯仿萃取三次。用水(300 g)洗滌經合併之萃取物三次，得到 493 g 粗產物，根據 GC 內標分析其含有 0.15 g 未反應之 DVB、0.44 g 未反應之 EVB、12.87 g EVBO、7.69 g DVBMBO 及 52.5 g DVBD0。未反應之 DVB 為初始 DVB 饋料之 0.3%。以所饋入之 DVB 計，DVBD0 產率為 81%且 DVBMBO 產率為 13%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率(所有三種產物 EVBO、DVBMBO 及 DVBD0 之總和)為 97%。

實施例 6

根據實施例 1 之程序，使 DVB (67.0 g, 0.4117 mol DVB, 0.1015 mol EVB)、乙腈 (98.7 g, 2.4044 mol) 及 51% H_2O_2 (80.17 g, 1.2022 mol) 在甲醇溶劑 (234.5 g) 中反應，其中例外為藉由添加 1 N NaOH 控制 pH 值在 10.0-10.1 且 H_2O_2 添加之後蒸煮時間為 4 小時。在 6 小時之總反應時間中總共添加 94.2 g 1 N NaOH (0.090 mol)。如實施例 1 用氯仿萃取反應產物且用水洗滌。藉由蒸餾移除溶劑，得到 76.8 g 粗產物。以所饋入之 DVB 計，DVB 轉化率為 100%，DVBD0 產率為 88%且 DVBMBO 產率為 2%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率(所有三種產物 EVBO、DVBMBO 及 DVBD0 之總和)為 69%。在 128°C 頂空溫度及 3 mmHg (400

Pa) 壓力下蒸餾粗物質，得到 17.8 g 第一餾出物，根據 GC 面積百分比分析其含有 67.7% EVBO、3.71% DVBMBO 及 25.5% DVBD0。在 133℃頂空及 3 mmHg (400 Pa) 壓力下進一步蒸餾，得到 44.5 g DVBD0，藉由 GC 面積%，其純度為 97.7%，其中僅 0.1%殘餘 DVBMBO。

實施例 7

重複實施例 6 之程序，其中例外為在添加任何 H_2O_2 或 NaOH 溶液之前向初始反應混合物中添加水 (20.0 g, 5 wt%，以初始反應混合物計)。在 5 小時之總反應時間中總共添加 96.4 g 1 N NaOH (0.093 mol)。處理及蒸餾移除溶劑之後，粗產物之產量為 75.2 g。DVB 轉化率為 100%，DVBD0 產率為 86%且 DVBMBO 產率為 2%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率 (所有三種產物 EVBO、DVBMBO 及 DVBD0 之總和) 為 67%。

實施例 8

此實施例 8 說明使用 NaOH 添加方案替代添加 NaOH 來控制 pH 值。重複實施例 7 之程序，其中例外為在前 100 分鐘以 0.11 mL/min、隨後剩餘 200 分鐘以 0.40 mL/min 添加 96.4 g 1 N NaOH。處理及蒸餾移除溶劑之後，粗產物之產量為 73.9 g。DVB 轉化率為 100%，DVBD0 產率為 85%且 DVBMBO 產率為 2%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率為 67%。

實施例 9

此實施例 9 展示使用乙腈以及鹼性化合物碳酸氫鈉。

反應器配置與實施例 1 中相同，其中例外為未使用苛性加料漏斗。向 1 L 5 頸圓底燒瓶中饋入二乙烯基苯（75.17 g，0.4609 mol DVB，0.1135 mol EVB）、乙腈（110.5 g，2.6915 mol）、甲醇（262.5 g）及碳酸氫鈉（21.63 g，0.2160 mol）。在 25℃ 下劇烈攪拌混合物之情況下，開始添加 51% H_2O_2 溶液（89.8 g，1.3458 mol）。經 120 分鐘之時期添加 H_2O_2 ，同時維持反應溫度在 25℃。完成過氧化物饋入之後，在 25℃ 下再攪拌混合物 20 小時，之後過氧化物為 1.50 wt%。經 1 小時逐漸升高溫度至 45℃，隨後在 45℃ 下再維持 2 小時，此時剩餘過氧化物為 0.45%。用 500 mL 水稀釋混合物且用 200 g 氯仿萃取三次。用 150 g 水洗滌經合併之萃取物三次，得到 637 g 粗產物，根據 GC 內標分析其含有 0.06 g 未反應之 DVB、0.19 g 未反應之 EVB、15.41 g EVBO、5.86 g DVBMBO 及 61.79 g DVBD0。未反應之 DVB 為初始 DVB 饋料的 0.1%。以所饋入之 DVB 計，DVBD0 產率為 83% 且 DVBMBO 產率為 9%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBMBO 及 DVBD0 之總和）為 69%。

實施例 10

使用實施例 1 中所述之程序，使 DVB（58.0 g，0.3564 mol DVB，0.0877 mol EVB）、乙腈（105.37 g，2.5618 mol）及 51% H_2O_2 （85.42 g，1.2809 mol）在甲醇溶劑（232 g）中反應，藉由添加 1 N NaOH 控制 pH 值在 11.0 ± 0.2 。未反應之 DVB 為初始 DVB 饋料的 0.1%。以所饋入之 DVB 計，DVBD0 產率為 77% 且 DVBMBO 產率為 6%。以所饋入之 H_2O_2

計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之總和）為 51%。

實施例 1-10 之條件及結果概括於如下表 I 中：

表 I

實施例 編號	鹼性化合物	腈 ^a	H ₂ O ₂ /C=C (當量)	pH 值 ^b	溫度(°C)	反應時間 (小時)	H ₂ O ₂ 轉化率 (%)	DVB 轉化率 (%)	DVBMO 產率 (%) ⁱ	DVBDO 產率 (%) ⁱ	環氧化 物產率 (%) ^g
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 ^e	NaHCO 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

^a ACN = 乙腈，BN = 苯甲腈。

^b 此為 pH 計所示之 pH 值。

^c 實施例 7 中向初始反應混合物中添加 5% 水。

^d 實施例 8 中向初始反應混合物中添加 5% 水且未使用 pH 值控制。替代地，0-100 分鐘以 0.11 mL/min 且 200-300 分鐘以 0.40 mL/min 添加 1 N NaOH。

^e 實施例 5-在 25°C 下反應 19 小時，隨後在 45°C 下反應 1.5 小時。

^f 實施例 9-在 25℃下反應 22 小時，隨後在 45℃下反應 2.5 小時。

^g 環氧基之產率% (氧化乙基乙烯基苯、單氧化二乙烯基苯及二氧化二乙烯基苯之總和)，以所添加之總過氧化氫計。

^hnd = 「未測定」。

ⁱDVBMO 及 DVBDO 產率%，以所饋入之 DVB 計。

以下實施例 11 至 15 及比較實施例 A 及 B 進一步詳細說明本發明但不應視為限制其範疇。實施例 11-15 及比較實施例 A 及 B 中所用之原材料如下：二乙烯基苯 (DVB)，80% 或 95% 純度 (獲自 The Dow Chemical 公司)；乙腈 (高純度) (獲自 INEOS chemical 公司)；甲醇 (工業級)，獲自 Fisher Scientific；過氧化氫水溶液，約 35 重量%，獲自 Univar；及氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，4 wt%，藉由稀釋 50% 苛性鹼 (caustic) (獲自 Fisher Scientific) 製備。

實施例 11-15 及比較實施例 A 及 B 中之產率如下計算：

以所饋入之二乙烯基苯計 DVBD0 之產率 %

由所得最終反應產物 (不經氣仿萃取或水洗滌) 之重量及由內標氣相層析 (GC) 法量測之反應產物中所存在之 DVBD0 的重量比計算 DVBD0 之產量 (公克)。用於計算以所饋入之二乙烯基苯計 DVBD0 之產率 % 的公式可如下所寫：

$$\text{DVBD0 產量 (公克)} = (\text{反應產物之重量}) \times (\text{反應產物中 DVBD0 之重量比})。$$

以所饋入之 DVB 計理論 DVBD0 產量 (公克) = [(所饋入之 DVB 試劑之重量) × (試劑中 DVB 之重量比) / (130.2 g DVB/mol)] × 162.2 g DVBD0/mol。

$$\text{DVBD0 產率 (\%)} = (\text{DVBD0 產量 (公克)} / \text{理論 DVBD0 產量 (公克)}) \times 100\%。$$

以所饋入之過氧化氫計環氧化物之產率 %

所產生之總環氧化物 (mol) = [(所產生之 DVBD0 (公

克))/(162.2 g/mol)] $\times$ 2 + (所產生之 EVBO (公克))/(148 g/mol) + (所產生之 DVBMBO (公克))/(146 g/mol)]，其中所產生之 DVBD O、EVBO 及 DVBMBO 質量由最終反應產物之重量乘以由 GC 重量百分比分析所測定之組分的重量比來確定。

以所饋入之過氧化氫計環氧化物之產率% = [(所產生之總環氧化物 (mol))/所饋入之過氧化氫 (mol)] $\times$ 100%。

實施例 11

此實施例 11 中所用之二乙烯基苯原材料含有 80% DVB 及 20% EVB。向 1 L 5 頸圓底燒瓶中饋入二乙烯基苯 (80 g, 0.4916 mol DVB, 0.1210 mol EVB)、乙腈 (117.85 g, 2.8709 mol)、甲醇 (160.0 g) 及水 (17.9 g)。反應燒瓶配備有如實施例 1 中所述之 pH 計。在劇烈攪拌混合物下，使所得溶液升溫至 45°C，之後開始以 0.58 公克/分鐘 (g/min) 之流速添加 35% H₂O₂，其中添加持續 4 小時之時期，總共添加 139.0 g (1.4355 mol) H₂O₂ 溶液。H₂O₂ 添加開始之後 14 分鐘同時開始逐滴添加 4.0 wt% NaOH 溶液，其中控制 NaOH 添加速率以在 5 小時之總反應時期內維持 pH 值在 10.0 $\pm$ 0.1。所需 NaOH 溶液之總重量為 113.1 g (0.1131 mol)。使反應溫度在 105 分鐘時由於反應熱逐漸升至 50°C，隨後在其餘反應中維持溫度在 50°C。在 5 小時時對反應取樣以供 GC 分析，隨後將反應冷卻至環境溫度 (約 22°C)。自反應器排出混合物，得到 592 g 反應產物。DVB 轉化率為 100%且 H₂O₂ 轉化率為 92.8%。DVBD O 產率為 80%且

DVBMO 產率為 1%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBD0 之總和）為 61%。

實施例 12

重複實施例 11 之程序，其中例外為控制混合物之 pH 值在 10.5。最初饋入二乙烯基苯（75.0 g，0.4609 mol DVB，0.1135 mol EVB）、乙腈（110.5 g）、甲醇（150 g）、水（16.7 g），繼而經 4 小時添加 35% H_2O_2 （130.3 g，1.3458 mol）。藉由逐滴添加 4 wt% NaOH（168.2 g，0.202 mol）在 4.7 小時之總反應時間內控制 pH 值在 10.5 ± 0.1 。在反應結束時，DVB 轉化率為 99.9% 且 H_2O_2 轉化率為 96.2%。DVBD0 產率為 66% 且 DVBMO 產率為 2%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBD0 之總和）為 51%。

比較實施例 A

重複實施例 11 之程序，其中例外為控制混合物之 pH 值在 11.0。此比較實施例 A 說明在反應期間在過高 pH 值下操作之缺點。向反應器中添加二乙烯基苯（80 g，0.4916 mol DVB，0.1210 mol EVB）、乙腈（117.85 g，2.8709 mol）、甲醇（160.0 g）及水（17.9 g），繼而經 4 小時添加 35% H_2O_2 （139.0 g，1.4355 mol）。藉由自 14 至 220 分鐘逐滴添加 4 wt% NaOH（246.5 g，0.2465 mol），隨後自 220 至 270 分鐘（此時反應停止）逐滴添加 25 wt% NaOH（18.0 g，0.1125 mol）控制 pH 值在 11.0。反應混合物中存在可見固體（鑑別為聚-DVB 型聚合物）。DVB 轉化率為 98.0% 且 H_2O_2 轉化

率為 98.7%。DVBDO 產率為 32%且 DVBM O 產率為 11%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBM O 及 DVBDO 之總和）為 30%。

實施例 13

在此實施例 13 中，重複實施例 11 之程序，其中例外為控制混合物之 pH 值在 9.5。饋入二乙烯基苯(80.0 g, 0.4916 mol DVB, 0.1210 mol EVB)、乙腈(117.9 g)、甲醇(160 g)及水(17.9 g)，繼而經 4 小時添加 35% H_2O_2 (139.0 g, 1.4355 mol)。藉由逐滴添加 4 wt% NaOH(86.0 g, 0.086 mol) 在 5 小時之總反應時間內控制 pH 值在 9.5 ± 0.1 。在反應結束時，DVB 轉化率為 99.9%且 H_2O_2 轉化率為 89.0%。DVBDO 產率為 83%且 DVBM O 產率為 1.6%。以所饋入之 H_2O_2 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBM O 及 DVBDO 之總和）為 62%。

實施例 11-13 及比較實施例 A 之條件及結果概括於如下表 II 中。

表 II

實施例 編號	pH ^a	NaOH/H ₂ O ₂ (mol) ^b	溫度 (°C)	反應時間 (小時)	H ₂ O ₂ 轉化率 (%)	DVB 轉化率 (%)	以 DVB 計之 DVBMO 產率 (%)	以 DVB 計之 DVBDO 產率 (%)	以 H ₂ O ₂ 計之 環氧化物產率 (%)
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
比較實施例 A	11.0±0.1	0.250	45-50	4.5	98.7	98.0	11	32	30

^a 此為 pH 計所示之 pH 值。整個反應中 pH 值維持在此範圍內。

^b 整個反應期間所添加之 NaOH 總莫耳數/所添加之 H₂O₂ 總莫耳數。

實施例 14 及比較實施例 B 在 30 加侖 (114 L) 以 90 度間隔配備有 4 個 1 吋 (2.5 cm) 擋板的不鏽鋼反應器 [20 吋 (51 cm) 內徑, 20 吋 (51 cm) 直壁 (straight wall), 24.75 吋 (63 cm) 高度] 中進行。反應器裝有夾套, 其中藉由控制穿過夾套循環之熱傳流體之溫度而達成溫度控制。反應器配備有冷凝器, 4 吋 (10 cm) × 48 吋 (122 cm), 直管。在反應期間冷凝器設定為 0°C。自各別饋料容器量入過氧化氫溶液及 NaOH 溶液, 該等饋料容器置於磅秤上以量測重量隨時間的變化。用以 200 rpm 操作之 12 吋 (30.5 cm) A-310 葉輪提供攪拌。向反應混合物之液相中連續引入含有 5% 氧氣、其餘為氮氣之氣體混合物。將氣體混合物經汲取管以 0.9 scfm (25.5 公升/分鐘) 之流速引入液體中, 其提供每分鐘約 0.25 次翻轉 (turnover)。

實施例 14

此實施例 14 說明上述反應在 114 L 反應器中之放大, 其中多次添加用於使 DVB 之自由基聚合減至最小的抑制劑 PROSTABTM 5415。PROSTAB 5415 為一種可購自 BASF 公司之抑制劑。PROSTAB 5415 為癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯。

在小規模實驗室操作中在 9.5-10 之 pH 值下未觀察到自由基聚合。然而, 在放大此等條件至 30 加侖 (114 L) 不鏽鋼反應器之後, 觀察到自由基聚合。除了 DVB 原材料中所存在之抑制劑之外, 在加熱之前向初始反應混合物中添加額外 PROSTAB 5415, 且隨後以 30 分鐘間隔添加 PROSTAB

5415 以補充方法中消耗之 PROSTAB 5415。

二乙烯基苯原材料含有 94% DVB 及 4% EVB，其中 1500 ppm PROSTAB 5415 及 1000 ppm 4-第三丁基兒茶酚 (TBC) 作為聚合抑制劑存在。向 30 加侖 (114 L) 上述不鏽鋼反應器中饋入二乙烯基苯 (10750 g, 77.34 mol DVB, 2.976 mol EVB)、乙腈 (17178 g, 418.48 mol)、甲醇 (21500 g)、PROSTAB 5415 固體 (26.9 g, 0.0527 mol) 及水 (2472 g)。以 0.9 scfm (25.5 公升/分鐘) 開始向液體中引入 5% 氧氣、其餘為氮氣。在 200 rpm 下攪拌混合物之情況下，使所得溶液升溫至 45°C，之後以約 87 g/min 流速開始添加 35% H_2O_2 ，其中添加持續 4 小時之時期，總共添加 20997 g (216.1 mol) H_2O_2 。開始添加 H_2O_2 之後 10 分鐘開始同時添加 4.0 wt% NaOH 溶液。在整個反應中使用以下流速方案添加 NaOH 溶液：

反應時間 時期	流速 (g/min)	時期中所添加之總 NaOH 溶液 (g)	總 NaOH%
10-200 min:	24.1	4286.5	33.2
200-300 min:	86.3	8627.5	66.8

所添加之 4 wt% NaOH 溶液之總量為 12914 g (12.91 mol)。除加熱前 PROSTAB 5415 之初始量以外，在反應期間每 30 分鐘添加 5 wt% PROSTAB 5415 於甲醇中之溶液，如下表所示。

反應時間	所添加之 5 wt% PROSTAB 5415 (g)
30	484
60	484
90	484
120	322
150	322
180	355
210	161
240	140
270	137

使反應溫度自 45°C 逐漸升至 50°C，隨後在其餘反應中維持溫度在 50°C。在 5 小時時停止 NaOH 饋入，此時為反應結束時，且在仍劇烈攪拌下對反應取樣以供 GC 分析。最終反應混合物之總重量為 83751 g，其含有 12.93 wt% DVBDO（根據 GC 分析）、0.69 wt% H₂O₂（根據滴定）及 0.48 wt% 重物質（藉由 GPC）。DVB 轉化率為 99.9% 且 H₂O₂ 轉化率為 92.1%。DVBDO 產率為 85% 且 DVBMO 產率為 1.6%。以所饋入之 H₂O₂ 計，環氧基之總產率（所有三種產物 EVBO、DVBMO 及 DVBDO 之總和）為 64%。

比較實施例 B

在此比較實施例 B 中使用實施例 14 中所用之相同程序及原材料，其中例外為不向反應混合物中添加任何額外 PROSTAB 5415。二乙烯基苯原材料含有 94% DVB 及 4% EVB，其中 1500 ppm PROSTAB 5415 及 1000 ppm 4-第三丁基兒茶酚（TBC）作為聚合抑制劑存在。向 30 加侖（114 L）上述不鏽鋼反應器中饋入二乙烯基苯（10752 g，77.318 mol

DVB, 2.977 mol EVB)、乙腈 (17178 g, 418.48 mol)、甲醇 (21521 g) 及水 (2472 g)。以 0.9 scfm (25.5 公升/分鐘) 開始向液體中引入 5% 氧氣、其餘為氮氣。在 200 rpm 下攪拌混合物之情況下, 使所得溶液升溫至 45°C, 之後以約 82 g/min 流速開始添加 35% H_2O_2 , 其中添加持續 4.2 小時之時期, 總共添加 20508 g (211.0 mol H_2O_2)。開始添加 H_2O_2 之後 10 分鐘開始同時添加 4.0 wt% NaOH 溶液。在整個反應中使用以下流速方案添加 NaOH 溶液:

反應時間 時期	流速 (g/min)	時期中所添加之總 NaOH 溶液 (g)	總 NaOH%
10-200 分鐘	24.2	4608.5	34.8
200-300 分鐘	86.3	8627.5	65.2

所添加之 4 wt% NaOH 溶液之總量為 13236 g (13.2 mol)。使反應溫度自 45°C 逐漸升至 50°C, 隨後在其餘反應中維持溫度在 50°C。在 30 分鐘時開始在反應樣品中觀察到固體 (聚合物)。在 5 小時時停止 NaOH 饋入, 此時為反應結束時, 且在仍劇烈攪拌下對反應取樣以供 GC 分析。最終反應混合物之總重量為 83237 g, 其含有 9.3 wt% DVBD0 (根據 GC 分析)、1.05 wt% H_2O_2 (根據滴定) 及 1.73 重物質 (藉由 GPC 分析)。DVB 轉化率為 100% 且 H_2O_2 轉化率為 87.8%。DVBD0 產率為 63% 且 DVBM0 產率為 0.7%。以所饋入之 H_2O_2 計, 環氧基之總產率 (所有三種產物 EVBO、DVBM0 及 DVBD0 之總和) 為 47%。

實施例 14 及比較實施例 B 之條件及結果概括於如下表

表 III

實施例 編號	DVB 原材料中之 PROSTAB 5415 (ppm)	所添加之額外 PROSTAB 415 ^a (ppm)	H ₂ O ₂ 轉化率 (%)	DVB 轉化率 (%)	以 DVB 計之 DVBMO 產率 (%)	以 DVB 計之 DVBDO 產率 (%)	以 H ₂ O ₂ 計之 環氧化物產率 (%)
14	1500	15944	92.1	99.9	2	85	64
比較實施例 B	1500	0	87.8	100.0	1	63	47

^a 以 DVB 原材料之重量計，在反應期間添加之總 PROSTAB 5415 (ppm) (重量) 。

本發明之方法不受上述特定實施例（包括其提及之表格）限制。實際上，此等實施例及其所提及之表格說明本發明之方法。

【圖式簡單說明】

圖 1 為展示本發明方法之一具體實例的方塊流程圖。

圖 2 為展示本發明方法之另一具體實例的方塊流程圖。

【主要元件符號說明】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94144716

※申請日：

94.12.20

※IPC 分類：

C07D 301/18 (2006.01)

301/32

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備二環氧乙烷芳烴的方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE
DIOXIDES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使 (a) 至少一種二乙烯基芳烴；(b) 至少一種過氧羧醯亞胺酸；(c) 至少一種溶劑；及 (d) 至少一種鹼性化合物在形成含有二氧化二乙烯基芳烴產物之反應混合物的條件下反應；隨後使該二氧化二乙烯基芳烴產物與其他反應混合物組分分離，獲得經純化二氧化二乙烯基芳烴產物。

三、英文發明摘要：

A process for preparing a divinylarene dioxide including reacting (a) at least one divinylarene; (b) at least one peroxycarboximidic acid; (c) at least one solvent; and (d) at least one basic compound, under conditions to form a reaction mixture containing a divinylarene dioxide product; and then separating the divinylarene dioxide product from the other reaction mixture components to obtain a purified divinylarene dioxide product.

七、申請專利範圍：

1.一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包含使 (a) 至少一種二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種過氧羧醯亞胺酸環氧化劑在 (c) 至少一種溶劑及 (d) 至少一種鹼性化合物存在下在形成二氧化二乙烯基芳烴產物之條件下反應；其中過氧羧醯亞胺酸與該二乙烯基芳烴之烯系雙鍵的莫耳比包含小於約 2.0；且其中以二乙烯基芳烴計，二氧化二乙烯基芳烴產物之產率%包含大於約 50%。

2.一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包含以下步驟：

(a) 使 (i) 至少一種二乙烯基芳烴與 (ii) 至少一種過氧羧醯亞胺酸環氧化劑在 (iii) 至少一種溶劑及 (iv) 至少一種鹼性化合物存在下在於反應流出物中形成二氧化二乙烯基芳烴產物的條件下反應；

(b) 將二氧化二乙烯基芳烴產物與來自步驟 (a) 之該反應流出物之其他組分分離/回收；及

(c) 純化該二氧化二乙烯基芳烴產物。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二乙烯基芳烴計，單氧化二乙烯基芳烴之產率%包含小於約 50%。

4.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該過氧羧醯亞胺酸包含 (i) 自反應混合物各別形成之預形成過氧羧醯亞胺酸；(ii) 在該反應混合物中當場形成之過氧羧醯亞胺酸；或 (iii) (i) 與 (ii) 之組合。

5.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方

法，其包括藉由向該反應混合物中添加 (i) 過氧化氫水溶液及 (ii) 腈而在該反應混合物中當場形成該過氧羧醯亞胺酸。

6.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種鹼性化合物係在反應時期內連續地或間歇地添加或一次性添加至初始反應中足以使該反應混合物之 pH 值維持在約 7 至約 12 之範圍內。

7.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該二乙烯基芳烴包含二乙烯基苯；且其中所形成之該二氧化二乙烯基芳烴包含二氧化二乙烯基苯。

8.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其包括向該反應混合物中添加一或多種自由基聚合抑制劑。

9.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其包括向該反應混合物中添加含氧氣氣體。

10.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (c) 包含蒸餾步驟以獲得純度大於 80% 之二氧化二乙烯基芳烴產物。

11.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (c) 包括純化單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴或其混合物之步驟。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該純化步驟包含蒸餾方法以提供純度大於 50% 之單氧化二乙烯基芳烴或單氧化烷基-乙烯基-芳烴。

13.如申請專利範圍第 2 項之方法，其包括步驟 (d) 將

步驟 (b) 中存在之醯胺副產物轉化為腈。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其包括步驟 (e) 使步驟 (d) 之該腈再循環至該反應步驟 (a)。

15.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含萃取/水洗滌步驟。

16.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含溶劑移除步驟。

17.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含 (i) 用水稀釋該反應流出物；(ii) 用萃取溶劑萃取步驟 (i) 之該經稀釋反應流出物；(iii) 用水洗滌步驟 (ii) 之有機萃取物以移除一或多種殘餘乙醯胺、殘餘過氧化氫及殘餘鹼性化合物；(iv) 蒸餾步驟 (iii) 之該經水洗滌之有機萃取物以移除該萃取溶劑；及 (v) 回收二氧化二乙烯基芳烴產物。

18.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包括在該反應之後回收該反應溶劑及過量腈；及使該經回收之反應溶劑及腈再循環。

19.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含自該反應流出物蒸餾該反應溶劑及過量腈，形成含有該二氧化二乙烯基芳烴產物之濃縮物；其中該濃縮物分成兩相；繼而相分離。

八、圖式：

(如次頁)

步驟 (b) 中存在之醯胺副產物轉化為腈。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其包括步驟 (e) 使步驟 (d) 之該腈再循環至該反應步驟 (a)。

15.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含萃取/水洗滌步驟。

16.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含溶劑移除步驟。

17.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含 (i) 用水稀釋該反應流出物；(ii) 用萃取溶劑萃取步驟 (i) 之該經稀釋反應流出物；(iii) 用水洗滌步驟 (ii) 之有機萃取物以移除一或多種殘餘乙醯胺、殘餘過氧化氫及殘餘鹼性化合物；(iv) 蒸餾步驟 (iii) 之該經水洗滌之有機萃取物以移除該萃取溶劑；及 (v) 回收二氧化二乙烯基芳烴產物。

18.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包括在該反應之後回收該反應溶劑及過量腈；及使該經回收之反應溶劑及腈再循環。

19.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含自該反應流出物蒸餾該反應溶劑及過量腈，形成含有該二氧化二乙烯基芳烴產物之濃縮物；其中該濃縮物分成兩相；繼而相分離。

八、圖式：

(如次頁)

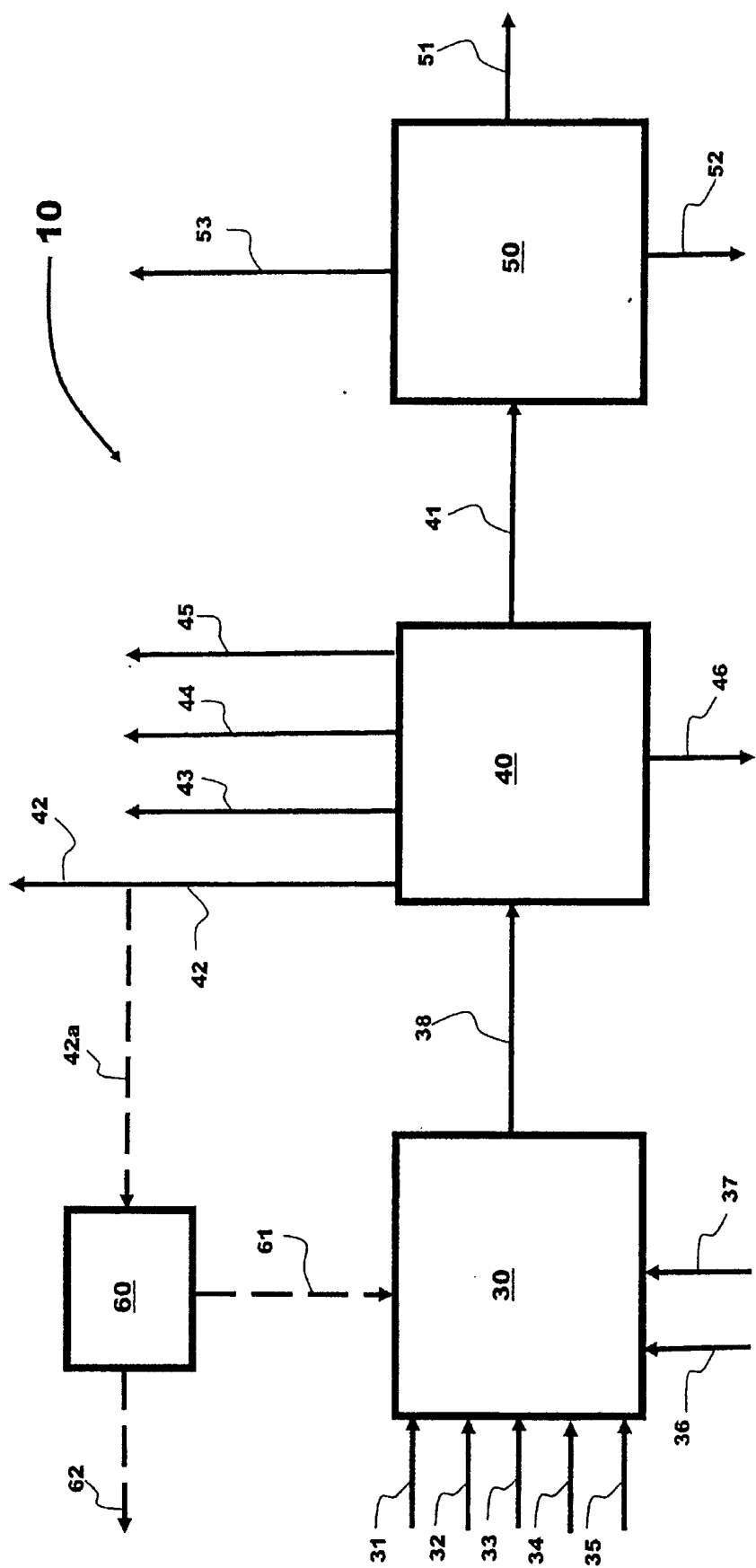


圖 1

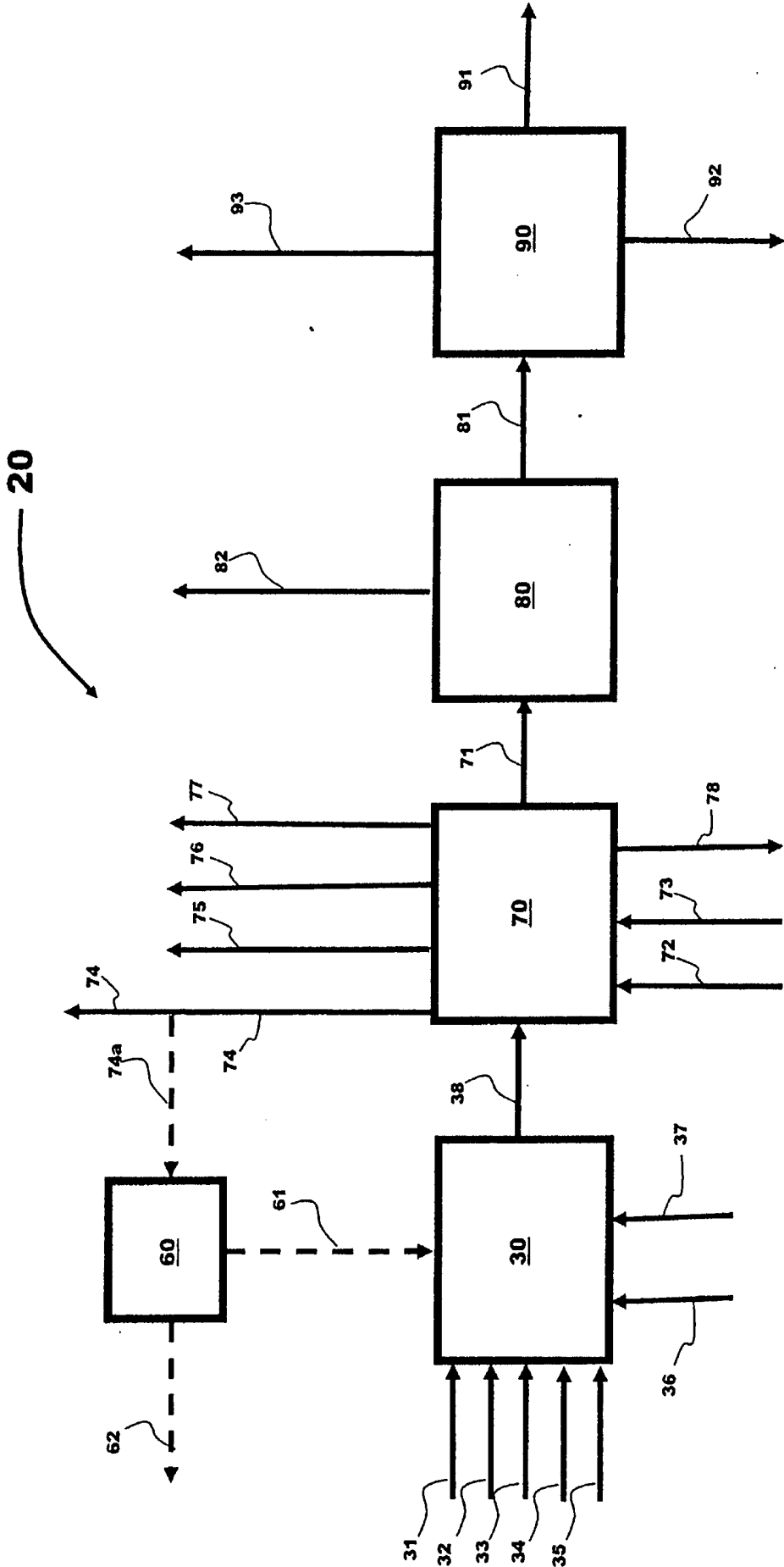


圖2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99146716

※申請日：99.12.20 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

製備二氧化二乙烯基芳烴的方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE
DIOXIDES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使 (a) 至少一種二乙烯基芳烴；(b) 至少一種過氧羧醯亞胺酸；(c) 至少一種溶劑；及 (d) 至少一種鹼性化合物在形成含有二氧化二乙烯基芳烴產物之反應混合物的條件下反應；隨後使該二氧化二乙烯基芳烴產物與其他反應混合物組分分離，獲得經純化二氧化二乙烯基芳烴產物。

三、英文發明摘要：

A process for preparing a divinylarene dioxide including reacting (a) at least one divinylarene; (b) at least one peroxycarboximidic acid; (c) at least one solvent; and (d) at least one basic compound, under conditions to form a reaction mixture containing a divinylarene dioxide product; and then separating the divinylarene dioxide product from the other reaction mixture components to obtain a purified divinylarene dioxide product.

表 III

實施例 編號	DVB 原材料中之 PROSTAB 5415 (ppm)	所添加之額外 PROSTAB 415 ^a (ppm)	H ₂ O ₂ 轉化率 (%)	DVB 轉化率 (%)	以 DVB 計之 DVBMO 產率 (%)	以 DVB 計之 DVBDO 產率 (%)	以 H ₂ O ₂ 計之 環氧化物產率 (%)
14	1500	15944	92.1	99.9	2	85	64
比較實施例 B	1500	0	87.8	100.0	1	63	47

^a 以 DVB 原材料之重量計，在反應期間添加之總 PROSTAB 5415 (ppm) (重量)。

本發明之方法不受上述特定實施例（包括其提及之表格）限制。實際上，此等實施例及其所提及之表格說明本發明之方法。

【圖式簡單說明】

圖 1 為展示本發明方法之一具體實例的方塊流程圖。

圖 2 為展示本發明方法之另一具體實例的方塊流程圖。

【主要元件符號說明】

10：本發明方法之一具體實例	51：純化產物流
20：本發明方法之另一具體實例	52：有機廢料流
30：反應器	53：流
31：二乙烯基芳烴之饋料流	60：裝置
32：過氧化氫水溶液之饋料流	61：饋料流/經轉化之腈流
33：鹼性化合物之饋料流	62：廢料流
34：腈化合物之饋料流	70：裝置
/腈之饋料流	71：二氧化二乙烯基芳烴產物流
35：自由基聚合抑制劑之饋料流	72：萃取溶劑流
36：含氧氣氣體混合物之饋料流	73：水流
37：反應溶劑之饋料流	74：鹽胺流
38：饋料流	74a：流
	75：腈流
	76：水流

40：裝置

77：萃取溶劑流

41：二氧化二乙烯基芳烴產物流
流

78：水性廢料流

80：裝置

42：醃胺流

81：產物流

42a：流

82：萃取溶劑流

43：腈流

90：裝置

44：水流

91：純化產物流

45：溶劑流

92：有機廢料流

46：水性廢料流

93：流

50：裝置

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99146716

※申請日：99.12.20 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

製備二氧化二乙烯基芳烴的方法

PROCESS FOR PREPARING DIVINYLARENE
DIOXIDES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包括使 (a) 至少一種二乙烯基芳烴；(b) 至少一種過氧羧醯亞胺酸；(c) 至少一種溶劑；及 (d) 至少一種鹼性化合物在形成含有二氧化二乙烯基芳烴產物之反應混合物的條件下反應；隨後使該二氧化二乙烯基芳烴產物與其他反應混合物組分分離，獲得經純化二氧化二乙烯基芳烴產物。

三、英文發明摘要：

A process for preparing a divinylarene dioxide including reacting (a) at least one divinylarene; (b) at least one peroxycarboximidic acid; (c) at least one solvent; and (d) at least one basic compound, under conditions to form a reaction mixture containing a divinylarene dioxide product; and then separating the divinylarene dioxide product from the other reaction mixture components to obtain a purified divinylarene dioxide product.

七、申請專利範圍：

1.一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包含使 (a) 至少一種二乙烯基芳烴與 (b) 至少一種過氧羧醯亞胺酸環氧化劑在 (c) 至少一種溶劑及 (d) 至少一種鹼性化合物存在下在形成二氧化二乙烯基芳烴產物之條件下反應；其中過氧羧醯亞胺酸與該二乙烯基芳烴之烯系雙鍵的莫耳比包含小於約 2.0；且其中以二乙烯基芳烴計，二氧化二乙烯基芳烴產物之產率%包含大於約 50%。

2.一種製備二氧化二乙烯基芳烴之方法，其包含以下步驟：

(a) 使 (i) 至少一種二乙烯基芳烴與 (ii) 至少一種過氧羧醯亞胺酸環氧化劑在 (iii) 至少一種溶劑及 (iv) 至少一種鹼性化合物存在下在於反應流出物中形成二氧化二乙烯基芳烴產物的條件下反應；

(b) 將二氧化二乙烯基芳烴產物與來自步驟 (a) 之該反應流出物之其他組分分離/回收；及

(c) 純化該二氧化二乙烯基芳烴產物。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二乙烯基芳烴計，單氧化二乙烯基芳烴之產率%包含小於約 50%。

4.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該過氧羧醯亞胺酸包含 (i) 自反應混合物各別形成之預形成過氧羧醯亞胺酸；(ii) 在該反應混合物中當場形成之過氧羧醯亞胺酸；或 (iii) (i) 與 (ii) 之組合。

5.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方

法，其包括藉由向該反應混合物中添加 (i) 過氧化氫水溶液及 (ii) 脛而在該反應混合物中當場形成該過氧羧鹽亞胺酸。

6.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種鹼性化合物係在反應時期內連續地或間歇地添加或一次性添加至初始反應中足以使該反應混合物之 pH 值維持在約 7 至約 12 之範圍內。

7.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其中該二乙烯基芳烴包含二乙烯基苯；且其中所形成之該二氧化二乙烯基芳烴包含二氧化二乙烯基苯。

8.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其包括向該反應混合物中添加一或多種自由基聚合抑制劑。

9.如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項之方法，其包括向該反應混合物中添加含氧氣氣體。

10.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (c) 包含蒸餾步驟以獲得純度大於 80% 之二氧化二乙烯基芳烴產物。

11.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (c) 包括純化單氧化二乙烯基芳烴、單氧化烷基-乙烯基-芳烴或其混合物之步驟。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該純化步驟包含蒸餾方法以提供純度大於 50% 之單氧化二乙烯基芳烴或單氧化烷基-乙烯基-芳烴。

13.如申請專利範圍第 2 項之方法，其包括步驟 (d) 將

步驟 (b) 中存在之醯胺副產物轉化為腈。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其包括步驟 (e) 使步驟 (d) 之該腈再循環至該反應步驟 (a)。

15.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含萃取/水洗滌步驟。

16.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含溶劑移除步驟。

17.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含 (i) 用水稀釋該反應流出物；(ii) 用萃取溶劑萃取步驟 (i) 之該經稀釋反應流出物；(iii) 用水洗滌步驟 (ii) 之有機萃取物以移除一或多種殘餘乙醯胺、殘餘過氧化氫及殘餘鹼性化合物；(iv) 蒸餾步驟 (iii) 之該經水洗滌之有機萃取物以移除該萃取溶劑；及 (v) 回收二氧化二乙基芳烴產物。

18.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包括在該反應之後回收該反應溶劑及過量腈；及使該經回收之反應溶劑及腈再循環。

19.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含自該反應流出物蒸餾該反應溶劑及過量腈，形成含有該二氧化二乙基芳烴產物之濃縮物；其中該濃縮物分成兩相；繼而相分離。

八、圖式：

(如次頁)

步驟 (b) 中存在之醯胺副產物轉化為腈。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其包括步驟 (e) 使步驟 (d) 之該腈再循環至該反應步驟 (a)。

15.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含萃取/水洗滌步驟。

16.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含溶劑移除步驟。

17.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含 (i) 用水稀釋該反應流出物；(ii) 用萃取溶劑萃取步驟 (i) 之該經稀釋反應流出物；(iii) 用水洗滌步驟 (ii) 之有機萃取物以移除一或多種殘餘乙醯胺、殘餘過氧化氫及殘餘鹼性化合物；(iv) 蒸餾步驟 (iii) 之該經水洗滌之有機萃取物以移除該萃取溶劑；及 (v) 回收二氧化二乙基芳烴產物。

18.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包括在該反應之後回收該反應溶劑及過量腈；及使該經回收之反應溶劑及腈再循環。

19.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟 (b) 包含自該反應流出物蒸餾該反應溶劑及過量腈，形成含有該二氧化二乙基芳烴產物之濃縮物；其中該濃縮物分成兩相；繼而相分離。

八、圖式：

(如次頁)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：本發明方法之一具體實例	42：醃胺流
30：反應器	42a：流
31：二乙烯基芳烴之饋料流	43：腈流
32：過氧化氫水溶液之饋料流	44：水流
33：鹼性化合物之饋料流	45：溶劑流
34：腈化合物之饋料流 /腈之饋料流	46：水性廢料流
35：自由基聚合抑制劑之饋料 流	50：裝置
36：含氧氣氣體混合物之饋料 流	51：純化產物流
37：反應溶劑之饋料流	52：有機廢料流
38：饋料流	53：流
40：裝置	60：裝置
41：二氧化二乙烯基芳烴產物 流	61：饋料流/經轉化之腈流
	62：廢料流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無