

A6
B6

法 國(地區) 申請專利, 申請日期: 2000.10.30 案號: 0013916, ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：_____，寄存日期：_____，寄存號碼：_____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

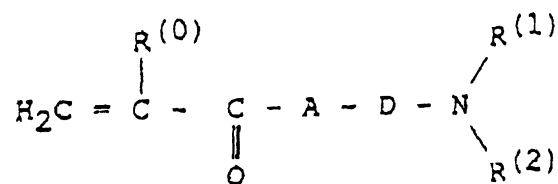
線

五、發明說明 (/)

發明說明

本發明係有關在其醇部份中包括數個季胺基之新穎丙烯酸酯單體，有關彼等的製造方法及由此等新穎單體得到之新穎(共)聚物。

具有下面式子的彼等類別之化合物：

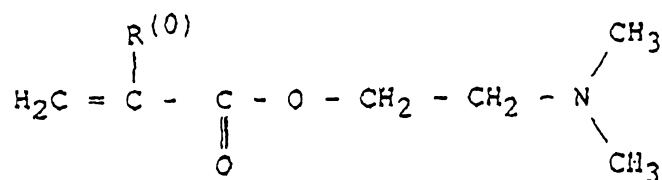


其中

- R⁽⁰⁾表 H 或 CH₃；
- A 表 -O- 或 -NH-；
- D 表線型或分支型 C₁-C₆ 伸烷基鏈；
- R⁽¹⁾和 R⁽²⁾為相同或相異者，各獨立地表 H 或 C₁₋₅ 烷基；

皆為文獻中熟知者。

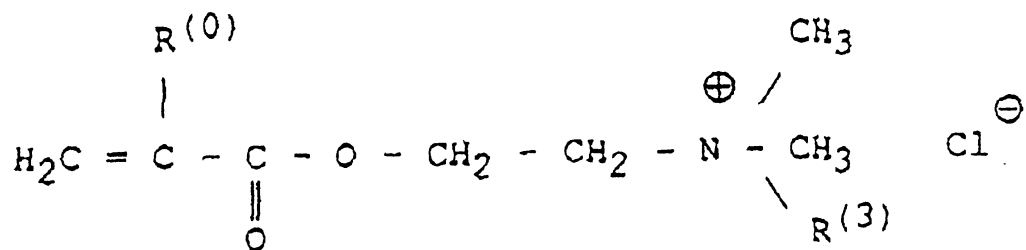
此族的重要化合物為丙烯酸 N，N-二甲基胺基乙酯 (ADAME) 和甲基丙烯酸 N，N-二甲基胺基乙酯 (MADAME)：



其中 R⁽⁰⁾ = H 或 CH₃。

五、發明說明(2)

有非常眾多的專利文獻揭示出從 ADAME 和 MADAME 製造季銨鹽之水溶液，這些鹽以其中最具代表性者，可用下式表之：



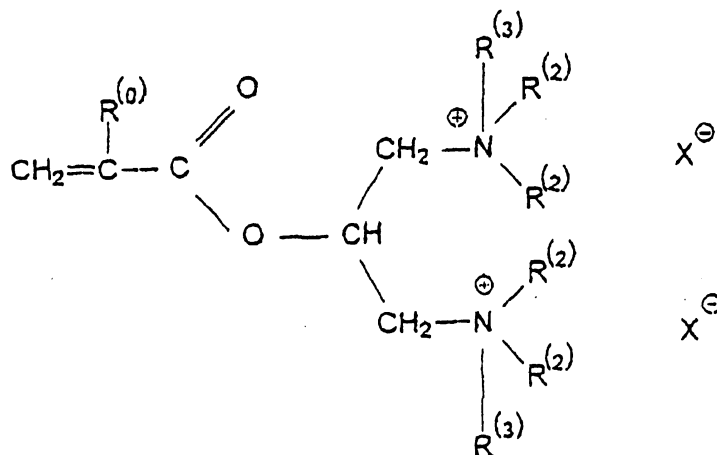
其中 $R^{(0)}=H$ 或 CH_3 且 $R^{(3)}=CH_3$ 或苄基。

可以將這些鹽根據 $R^{(3)}$ 表 CH_3 或苄基而用縮寫 (M)ADAMQUAT MC 或 (M)ADAMQUAT BZ 分別表之。

此反應為將起始化合物用季化劑 (quaternizing agent) $R^{(3)}-Cl$ 在水存在中進行的季化反應。

如此所得季鹽的水溶液特別可用來製備預期在水處理中作為陽離子絮凝劑之聚合物。

專利 CZ-A-250 962 揭示過具有下式的化合物:



其中：

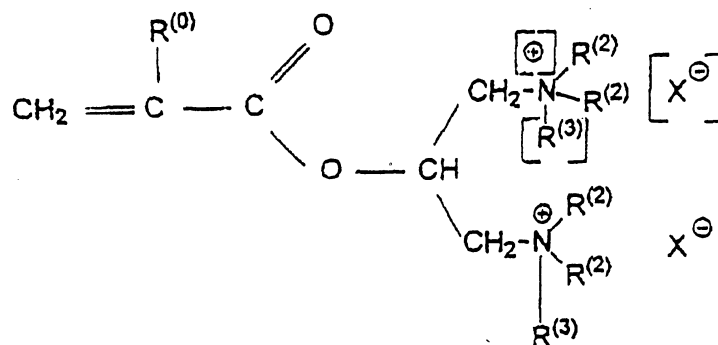
五、發明說明 (3)

- $R^{(0)}$ 表 H 或 $-CH_3$;
- $R^{(2)}$ 表 $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ 或 $-C_4H_9$;
- $R^{(3)}$ 表 $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$ 或 $-CH_2C_6H_5$;

且

- X^- 表 Cl^- 或 Br^- 。

法國專利申請第 00/00834 , 2000 年 1 月 24 日提出申請者 , 也揭示出下式化合物 :



其中:

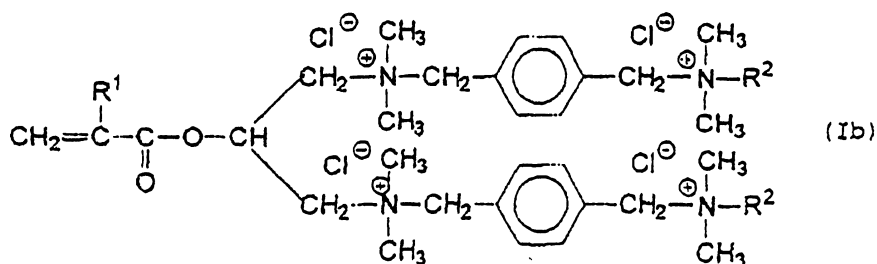
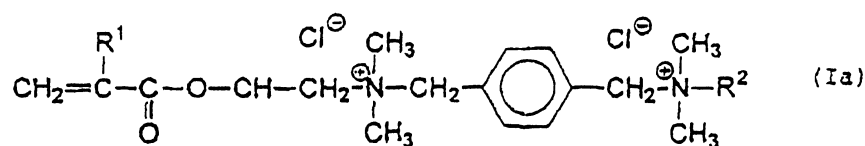
- $R^{(0)}$ 表 H 或 $-CH_3$;
- $R^{(2)}$ 表 $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, 或 $-C_4H_9$; 及視情況在諸氮原子中之一者上予以季化之化合物 ; 當該化合物只在一個氮上季化時 , $R^{(3)}$ 和 X^- 具有下列意義 : $R^{(3)}$ 表 $-CH_3$ 或 $-CH_2C_6H_5$ 且 X^- 表 Cl^- 或 $CH_3OSO_3^-$, 或 $R^{(3)}$ 表 C_1-C_{12} 烷基且 X^- 表 Br^- 或 I^- ; 當該化合物在兩個氮上都季化時 , 兩個 X^- 基可相同或相異且兩個 $R^{(3)}$ 基可相同 , 於此情況中 $R^{(3)}$ 表 C_5-C_{12} 烷基且 X^- 表 $CH_3OSO_3^-$, 而另一者表 C_5-C_{12} 烷基且 X^- 表 Br^- 或 I^- 。

這些已知單體全都可作成可用的絮凝劑但所具有的陽離子性對於某些應用而言仍被視為不足。

五、發明說明(4)

本案申請人公司頃發現可符合此種預期的新穎單體。彼等單體因而形成本發明的主體，如同彼等的製造方法及包括從這些新穎單體衍生出的單位之同元聚合物或共聚物一般。

本發明主體因而首先為式(Ia)或(Ib)化合物：



其中：

-R¹表氫或甲基；且

-R²表乙基或異丙基。

本發明化合物可以有利地提供在水溶液中，其中化合物(Ia)或(Ib)的濃度特別者為 60 至 80 重量%。

本發明另一主體為上面所定義的式(Ia)或(Ib)化合物之製造方法，其特徵在於：

—於第一階段中，將對-二氯甲苯



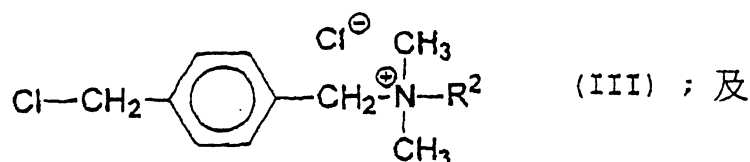
五、發明說明 (5)

與式(II)化合物反應：

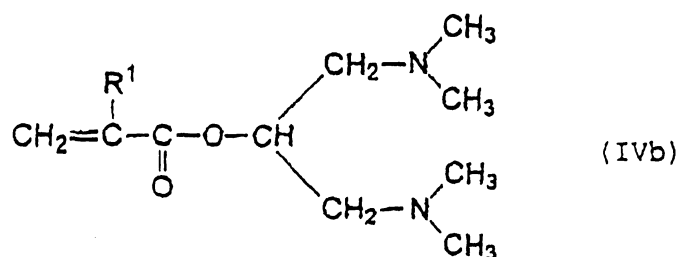
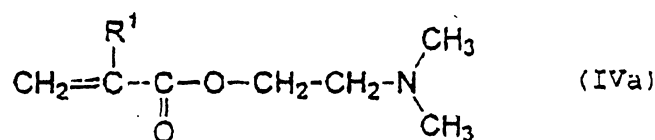


其中 R^2 為上面所定義者，

而製得式(III)化合物：



— 於一第二階段中，將如此所得式(III)化合物與式(IVa)或(IVb)化合物反應：



其中 R^1 為上面所定義者，

分別得到化合物(Ia)或(Ib)的水溶液，於恰當時，脫除掉水分。

於第一階段，該反應通常是在溶劑介質，例如四氫呋喃中，以 0.8 至 1.2，較佳者 0.9 至 1.1，的對二氯甲苯/化

五、發明說明 (6)

合物(II)莫耳比例，於 5 至 60°C，較佳者 15 至 40°C 的溫度下，進行一段 8 至 144 小時，較佳者 10 至 40 小時的時間。

所得產物係呈無色晶體形式。

第二階段的反應係以 0.95 至 2.1 的化合物(III)/化合物(IVa)或(IVb)莫耳比例，根據情況，在 30 至 70°C，較佳者 40 至 55°C 的溫度下進行一段 0.5 至 8 小時，較佳者 1 至 6 小時的時間。

再者，該第二階段通常是在至少一種特別選自特別氫醌甲基醚，3，5-二-(第三丁基)-4-羥基甲苯和氫醌之中的安定劑，及這些安定劑的混合物，於相對於給料為 100 至 2000ppm 的比例之存在中進行。

本發明另一主體為包括至少一種上面所定義的式(Ia)或(Ib)單體的單位之同元聚合物或共聚物。

以單體(Ia)或(Ib)為基的共聚物可為水溶性或為疏水性聚合物，其呈現形式可為水分散液，膠乳，水溶液，逆乳液，或粉末。彼等係以多種合成方法經由自由基共聚合而製成者，例如可用分散液，溶液，直接乳液，逆乳液，逆懸浮液和水-包-水等聚合方法。

本發明也有關上面定義的式(III)化合物其可作為化合物(I)製備中的中間體化合物。

下面諸實施例係用以闡述本發明，但不用以限制其範圍。除非另外指明，否則百分比係以重量計者。於這些實施例中，使用下列諸縮寫：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

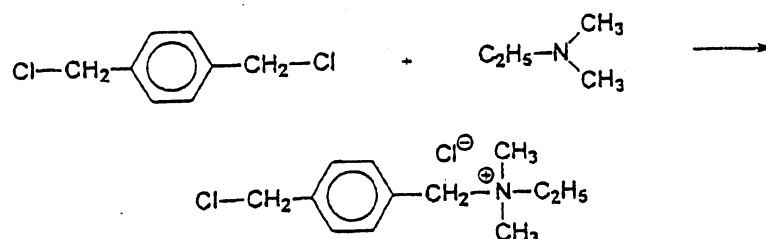
*THF : 四氫呋喃

*ADAME : 丙烯酸 N, N-二甲胺基乙酯

*S-ADAME : 丙烯酸 2-(二甲胺基)-1-(二甲胺基甲基)-乙基酯

*HQME : 氫醌甲基醚

實施例 1: 氯化 4-(氯甲基)-N-乙基-N, N-二甲基苯甲銨之合成



將 8.75 克(50.0 毫莫耳)對-二氯甲苯和 100 毫升 THF 置於-250 毫升裝有溫度計和機械攪拌器的三頸圓底燒瓶內。將該混合物攪拌到所有固體都溶解(此時其溫度降低到 15°C)為止並立即加入 5.64 毫升(52.5 毫莫耳)N-乙基-二甲胺。

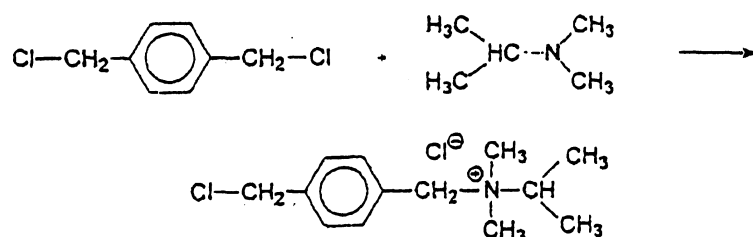
隨後使用一玻璃塞將該圓底燒瓶封閉並在 35°C 下攪拌其內容物 4 天，於一天和 4 天後分析濾過的反應溶液之樣品。最後樣品展現出 92%的起始物轉化率。過濾收集沈澱物並在周溫真空下乾燥 30 分鐘而得無色晶體形式的預期產物(85%產率)。

五、發明說明 (8)

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.8-7.3(m, 4H), 5.09 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.66 (q, 2H), 3.25 (s, 6H), 1.43 (t, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 140.2(s), 134.0(d), 129.4(d), 128(s), 66.6(t), 59.5(t), 49.1(q), 45.6(t), 8.9(q).

實施例 2: 氯化 4-(氯甲基)-N-異丙基-N,N-二甲基苯甲銨之合成



將 8.75 克(50.0 毫莫耳)對-二氯甲苯和 100 毫升 THF 置於-250 毫升裝配著一溫度計和一機械攪拌器的三頸圓底燒瓶之內。攪拌該混合物直到所有固體都溶解為止(此時，其溫度降低到 25°C)並立即加入 6.39 毫升(52.5 毫莫耳)N-異丙基-二甲胺。

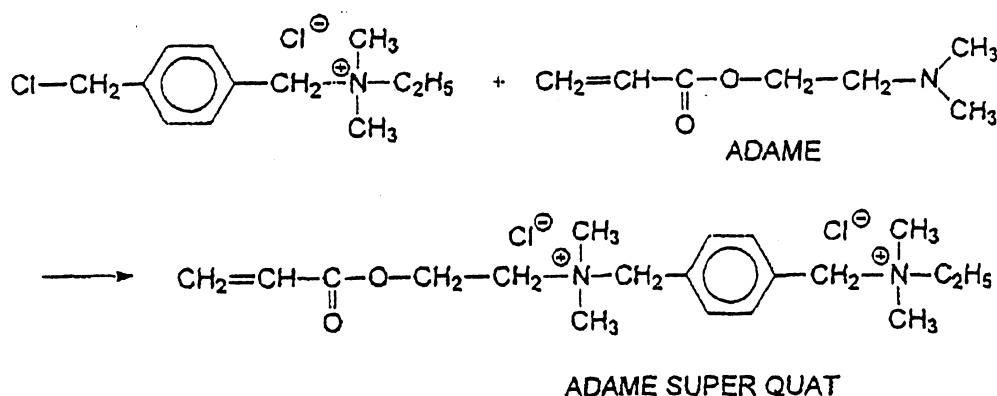
隨後使用一玻璃塞子將該圓底燒瓶封閉並在 45°C 下攪拌其內容物 4 天，於 1 天和 2 天後及結束時分析經濾過的反應溶液樣品。最後樣品展現出 87%的起始物轉化率。過濾收集沈澱物並在周溫和 $1.99 \times 10^3 \text{ pa}$ (15mmHg)下乾燥三小時而得 10.35 克無色晶體形式的預期產物(79%產率)。

^{13}C NMR (D_2O): δ 140.0(s), 133.6(d), 129.7(d),

五、發明說明 (9)

127.8(s), 66.6(d), 64.5(t), 47.0(q), 45.6(t), 45.8(t), 16.4(q).

實施例 3: 二氯化 N-丙烯鹽氧基乙基-N'-乙基-N, N, N', N'-四甲基苯-1, 4-二甲銨之合成



將 8.00 克(32.3 毫莫耳)實施例 1 中所得化合物，4.61 克(32.3 毫莫耳)ADAME，4.20 克水和 16.8 毫克(1000ppm)HQME 置於一裝有一蓋和一磁攪拌棒的大口 25 毫升玻璃燒瓶內。

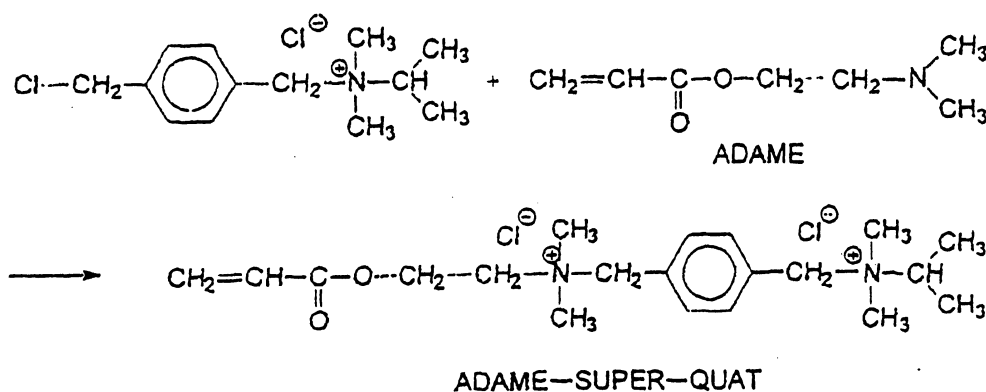
隨後於既不加熱也不冷卻之下攪拌該混合物，因為放熱反應效應之故，其內部溫度首先增高到 50℃，再開始下降。在周溫下攪拌 3 小時之後，形成一非常黏稠的均勻混合物且離子氯分析顯示出反應已完全(100%轉化率)。得到呈 75%水溶液形式的全量產率預期產物。其構造經 NMR 分析予以肯定。

^{13}C NMR (D_2O): δ 165.0(s), 134.2(d), 134.1(d), 133.8(t), 130.4(s), 129.7(s), 127.4(d), 68.7(t),

五、發明說明 (10)

66.9(t), 63.3(t), 60.6(t), 58.7(t), 50.9(q), 49.6(q), 8.2(q).

實施例 4: 二氯化 N-丙烯醯氧基乙基-N'-異丙基-N, N, N', N'-四甲基苯-1, 4-二甲銨之合成



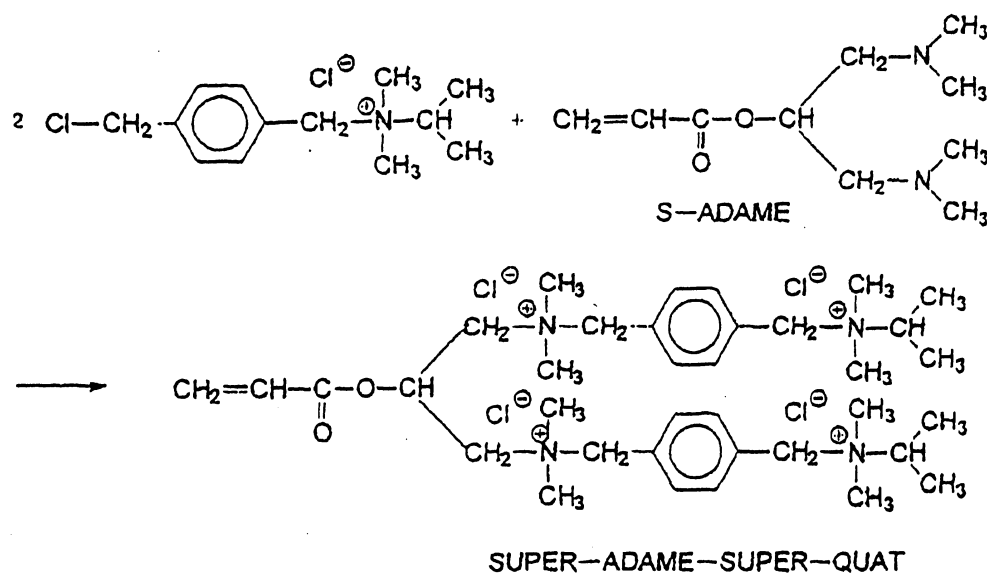
將 4.90 克(18.7 毫莫耳)實施例 2 中所得化合物, 2.67 克(18.7 毫莫耳)ADAME, 2.52 克水和 10.1 毫克(1000ppm)HQME 置於裝配著一蓋和一磁攪拌棒的大口 25-毫升玻璃燒瓶之內。

隨後於既不加熱也不冷卻之下攪拌該混合物。因為放熱反應效應之故, 其內部溫度首先上升到 50°C, 再開始下降。於周溫下攪拌一小時之後, 形成一非常黏稠的均勻混合物且離子氯的分析顯示出反應已完全(100%轉化率)。得到呈 75%水溶液形式的全量產率預期產物。其構造經 NMR 分析予以確定。

五、發明說明 (11)

^{13}C NMR (D_2O): δ 167.6(s), 134.2(d), 134.1(d), 133.8(t), 130.6(s), 129.6(s), 127.3(d), 68.8(t), 67.0(d), 63.2(t), 59.1(t), 58.6(t), 50.8(q), 47.2(q), 16.4(q).

實施例 5: 四氯化 N, N-(2-丙烯醯氧基丙烷-1, 3-二基) 双 (N'-異丙基-N, N, N', N'-四甲基苯-1, 4-二甲 銨) 之合成



將 5.00 克(19.1 毫莫耳)實施例 2 中所得化合物, 1.87 克(9.35 毫莫耳)S-ADAME, 2.26 克水和 9.03 毫克(1000ppm)HQME 置於一裝配有一蓋子和一磁攪拌棒之大口 25-毫升玻璃燒瓶之內。

隨後於既不加熱也不冷卻之下攪拌該混合物。因為放熱反應效應之故, 其內部溫度先上升到 40-50°C, 再開始下

五、發明說明(12)

降。於周溫下攪拌 30 分鐘後，形成一太黏稠致不能攪拌的均勻混合物。再加入 0.14 克的水使反應混合物液體化且於再攪拌 30 分鐘之後，離子氯的分析顯示反應已完全。得到呈 70%水溶液形式的全量產率預期產物。

^{13}C NMR (D_2O): δ 166.4(s), 136.8(t), 134.3(d), 134.2(d), 130.8(s), 129.0(s), 126.5(d), 70.0(t), 67.0(d), 66.1(t), 64.4(t), 63.8(d), 51.2(q), 50.7(q), 47.3(q), 16.4(q).

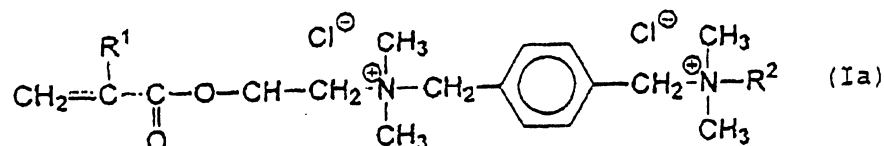
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

包括數個季胺基於醇部份上之新穎丙烯酸酯，
其製備方法與由此類單體所得共聚物

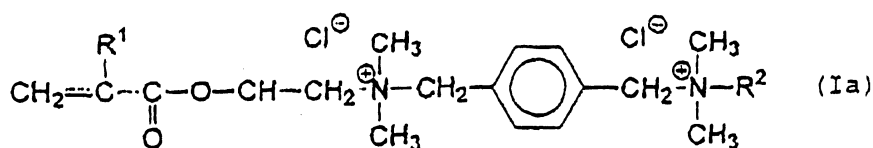
彼等化合物係由式(Ia)和(Ib)所表者。要製備彼等時，於第一階段中，係將對-二氯甲苯(p-xylylene dichloride)與化合物(II)反應製成化合物(III)及，於第二階段中，將如此所得之化合物(III)與式(IVa)或(IVb)化合物反應而分別得到化合物(Ia)或(Ib)的水溶液，於恰當時，可脫除掉水分。



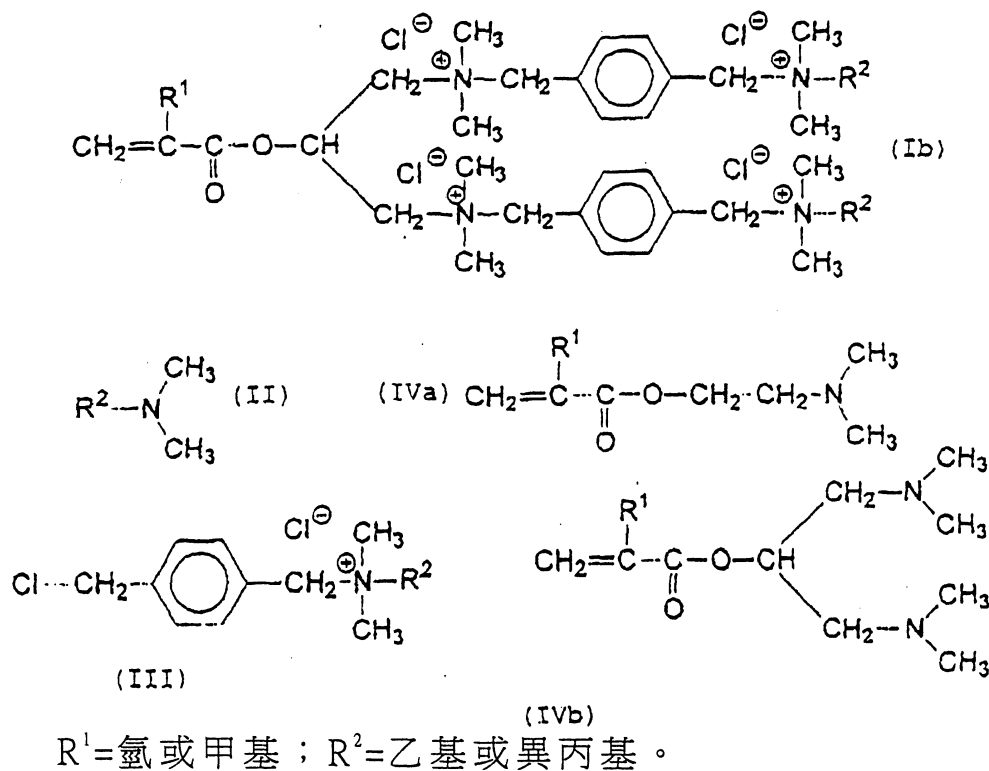
英文發明摘要(發明之名稱：)

NOVEL ACRYLATES COMPRISING SEVERAL QUATERNARY AMINO GROUPS IN THE ALCOHOL PART, THEIR PROCESS OF MANUFACTURE AND THE (CO) POLYMERS OBTAINED FROM THESE MONOMERS

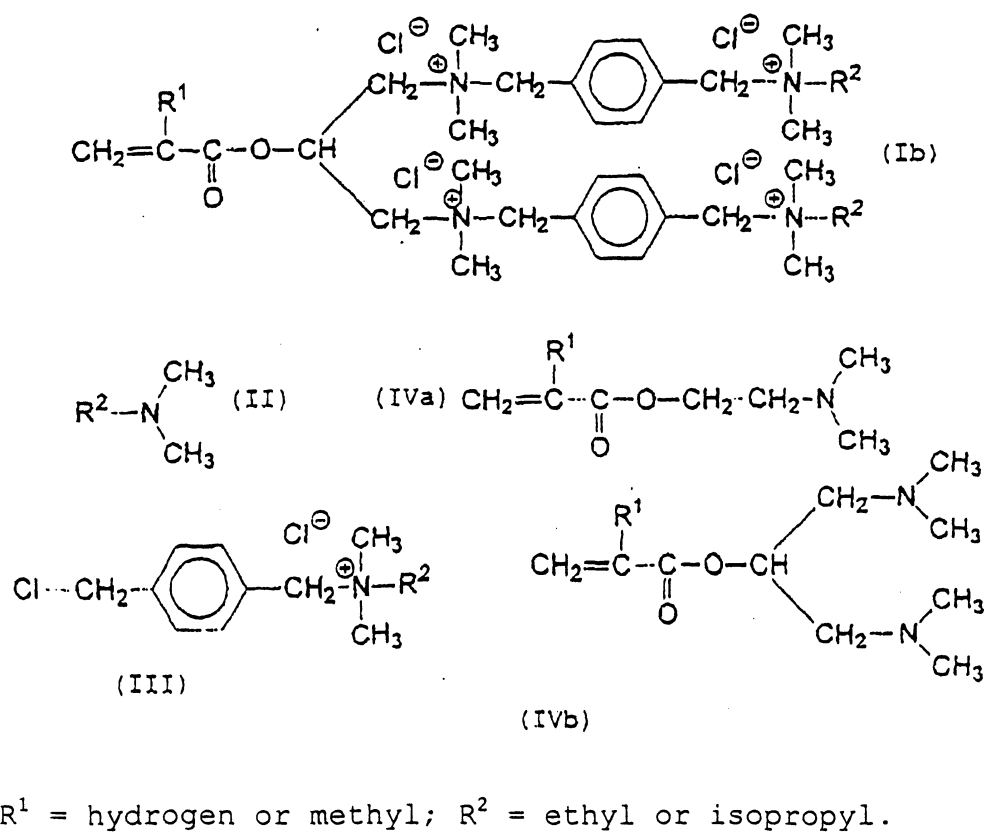
These compounds are represented by the formulae (Ia) and (Ib). To prepare them, in a first stage, p-xylylene dichloride is reacted with a compound (II) to produce a compound (III) and, in a second stage, the compound (III) thus obtained is reacted with a compound of formula (IVa) or (IVb), resulting in an aqueous solution of the compound (Ia) or (Ib) respectively, the water of which is removed, if appropriate.



四、中文發明摘要(發明之名稱:)



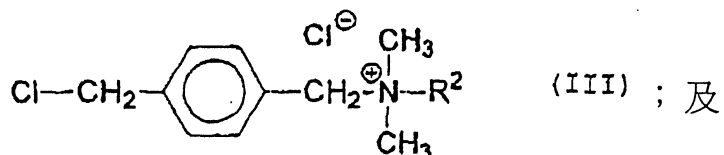
英文發明摘要(發明之名稱:)



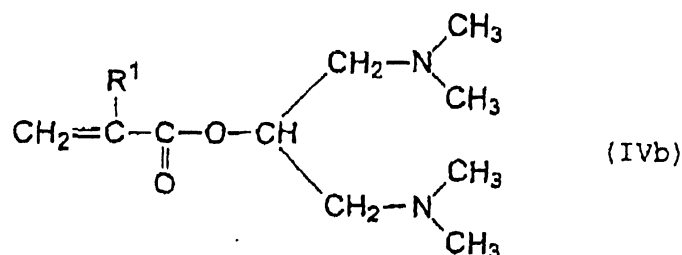
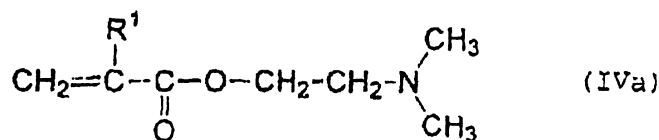
六、申請專利範圍



其中 R^2 為如申請專利範圍第 1 項所定義者，
製得式(III)化合物：



— 於一第二階段中，將如此所得式(III)化合物與式
(IVa)或(IVb)化合物反應：



其中 R^1 為如申請專利範圍第 1 項所定義者，
分別得到化合物(Ia)或(Ib)的水溶液。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於在該第一階段中，反應係在溶劑介質中進行。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於該溶劑

六、申請專利範圍

爲四氫呋喃。

6.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該第一階段係以 0.8 至 1.2 的對-二氯甲苯對化合物(II)之莫耳比例進行。

7.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該第一階段係在 5 至 60℃ 的溫度下進行一段 8 至 44 小時的時間。

8.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該化合物(III)係以無色晶體之形式得到。

9.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該第二階段係以 0.95 至 2.1 的化合物(III)對於化合物(IVa)或(IVb)之莫耳比例進行的。

10.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該第二階段係在 30 至 40℃ 的溫度下進行一段 1 至 6 小時之時間。

11.如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該第二階段的反應係在至少一種特別選自氫醌甲基醚，3，5-二(第三丁基)-4-羥基甲苯和氫醌之中的安定劑，及此等安定劑的混合物以相對於進料爲 100 至 2000ppm 的比例之存在中進行的。

12.一種均聚合物，其包括由至少一種如申請專利範圍第 1 項所述式(Ia)或(Ib)單體的單位。

13.一種共聚物，其包括由至少一種如申請專利範圍第 1 項所述式(Ia)或(Ib)單體的單位。

六、申請專利範圍

14.一種如申請專利範圍第 3 項所定義的式(III)化合物，其係作為製備如申請專利範圍第 1 項所定義的式(Ia)及(Ib)化合物之中間體化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

申請日期	90.10.26
案 號	90126515
類 別	C07C 229/34

A4
C4

588033

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	包括數個季胺基於醇部份上之新穎丙烯酸酯，其製備方法與由此類單體所得共聚物
	英 文	NOVEL ACRYLATES COMPRISING SEVERAL QUATERNARY AMINOGROUPS IN THE ALCOHOL PART, THEIR PROCESS OF MANUFACTURE AND THE (CO) POLYMERS OBTAINED FROM THESE MONOMERS
二、發明 創作人	姓 名	1.亞倫.瑞昂戴爾 2.弗拉迪米.洽林斯奇
	國 籍	法 國
	住、居所	1.法國,57600 佛巴克市,國際路 74 號 2.法國,57500 聖亞沃德市,蒙塔格路 32 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	亞托費納股份有限公司
	國 籍	法 國
	住、居所 (事務所)	法國,92800 普特奧市,密雪樂路 4/8 號
	代 表 人 姓 名	瑞俄.米歇爾

裝

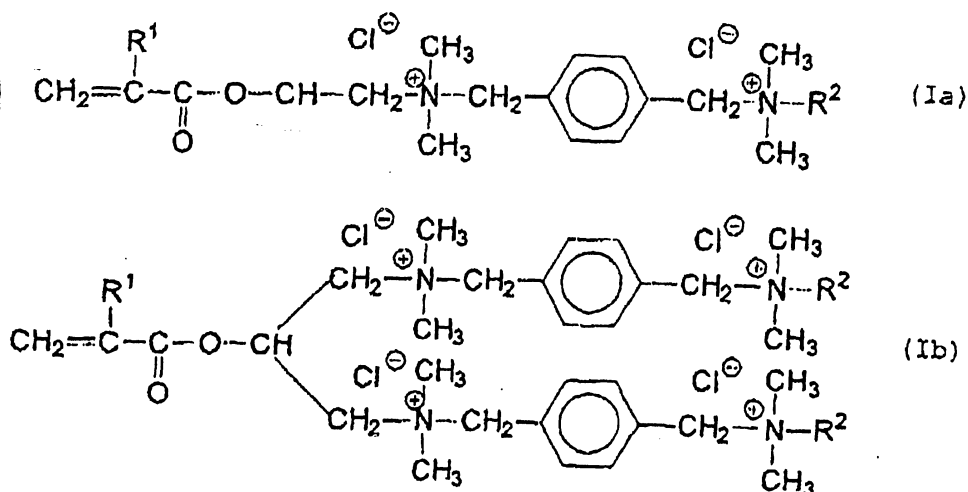
訂

線

修正 93. 1. 28
補充 本 年 月 日

六、申請專利範圍

1. 一種式(Ia)或(Ib)化合物：



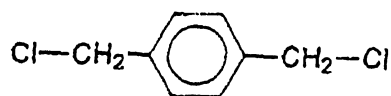
其中：

- R¹表氫或甲基；且
- R²表乙基或異丙基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其特徵在於其係經在水溶液中提供，其具有化合物(Ia)或(Ib)的濃度為從 60 至 80 重量%。

3. 一種製造如申請專利範圍第 1 或 2 項所述式(Ia)或(Ib)化合物之方法，其特徵在於：

—於一第一階段中，將對一二氧二甲苯：



與式(II)化合物反應：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線