

383301

申請日期	84. P. 1P
案 號	8410P800
類 別	C07C 67/08

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

383301

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	純化 α, β -不飽和酯類之方法
	英 文	PROCESS FOR PURIFYING α, β -UNSATURATED ESTERS
二、發明 人	姓 名	(1) 威廉·鮑爾·Jr. (2) 尼爾森·伊凡·桂羅絲 (3) 利達·卡林那·阿普麥克斯
	國 籍	美國
	住、居所	(1) 美國·賓州·漢丁頓山谷·溫斯羅浦路2046號 (2) 美國·賓州·特佛得·考伯耳區111號 (3) 美國·紐約州·紐約市·環河路560號 7-B公寓
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·羅門哈斯公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國·賓州·費勒德費亞市·獨立大道西區100號
	代 表 人 姓 名	馬克·S·亞達爾

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1995年1月11日 08/371,176

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

本發明係有關一種減少 α, β -不飽和羧酸酯類中含羰基雜質之方法，特別是有關丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯〔後文中稱“(甲基)丙烯酸酯”〕者。在包含氧化步驟之製法中，例如將丙烯、異丁烯、第三丁醇、異丁烯醛，丙烯醛或異丁醛等進行汽相氧化反應而得丙烯酸或甲基丙烯酸，接著酯化成其個別之(甲基)丙烯酸酯之方法，已知會導致產物混合物中含有多量之含羰基雜質如醛類及酮類例如苯甲醛、糠醛、原白頭翁素(protoanemonin)、異丁烯醛及丙烯醛。由於該等雜質在隨後反應中會與 α, β -不飽和酯類反應，或與隨後反應中欲與酯類反應之其他反應物相互作用，或反應形成有色雜質，或直接抑制隨後之反應，因此較不利。此外，該等雜質尚會干擾隨後之酯類的純化作用。基於以上理由，高度期望自該酯類特別是自(甲基)丙烯酸酯類中移除該等雜質。

使用胺自 α, β -不飽和酸如(甲基)丙烯酸中移除羰基雜質如醛類及酮類為已知。不幸地，具有可由 α, β -不飽和酸中減少雜質之效果的胺類未必能有效地自 α, β -不飽和酯類中減少或移除雜質。例如苯胺能很有效地減少丙烯酸中之羰基雜質，但發現對減少丙烯酸丁酯中之雜質相當無效。日本專利公開公報第52-23017號("JK017")揭示一種藉由在 $R^1-NH-R-NH-R^2$ 型之聚胺類存在下蒸餾而純化(甲基)丙烯酸類及酯類之方法。此方法需要使用中性條件，而且當“R”為伸苯基時，此方法僅對胺基係彼此相鄰(即在1,2-或鄰位置)者有效。JK017揭示揭示僅鄰苯二胺有效之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

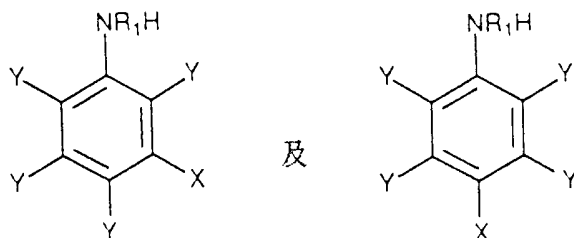
訂

五、發明說明(4)

原因為：僅鄰苯二胺可與羰基雜質形成環狀化合物，鄰苯二胺以外之其他伸苯二胺類則無法與羰基雜質形成環狀化合物。據此，雖然間-及對-伸苯二胺具有低成本及易取得之優點，但卻被特別排除在外。

本發明之目的在於減少 α ， β -不飽和酯類特別是(甲基)丙烯酸酯類中之雜質，而以有效及低成本製程提供高純度之 α ， β -不飽和酯類。

吾人發現在酸存在下，通常為無機酸或羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸存在下，以一種或多種特定之伸苯二胺類處理酯類時，可實質上自 α ， β -不飽和羧酸酯類例如(甲基)丙烯酸酯類中減少或完全移除含羰基之雜質。經此處理之酯化合物可視情況以鹼水溶液進行酸中和作用步驟，水洗及蒸餾。此發現可提供一種新穎、低成本、簡單且有效之純化 α ， β -不飽和酯類之方法。因此，本發明提供一種純化含有羰基雜質之 α ， β -不飽和羧酸酯之方法，包括(a)將含羰基雜質之 α ， β -不飽和羧酸酯混合以1)1至100莫耳比例之下式所示之伸苯二胺(以羰基雜質之莫耳數為準)：



其中，X為 NR_1R_2 ， R_1 、 R_2 及Y為分別選自氫，C1-4烷基，苯基或萘基；及

2)1至1500當量比例(以伸苯二胺之當量數為準)之選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

自 C₁-4 羧酸，磷酸，磷酸，硫酸或其混合物之酸；經混合而形成經處理之酯混合物；及 (b) 將經處理之酯混合物在 20℃ 至 150℃ 之溫度靜置達 100 小時。

本發明亦可隨意包括以鹼水溶液中中和及以水溶液洗滌該經處理酯混合物之步驟。經處理之酯混合物亦可在經過或未經酸中和及水液洗滌步驟下進行蒸餾，而作為分離實質上不含羰基之 α ， β -不飽和羧酸酯之較佳方法。

發明之詳細敘述

可使用本發明純化之 α ， β -不飽和羧酸酯類（後文稱為“酯類”）包含由 C₃-C₁₀ α ， β -不飽和羧酸例如丙烯酸，甲基丙烯酸，2-丁烯酸，環己烯酸，順丁烯二酸或衣康酸，與 C₁-10 醇類例如甲醇，乙醇，正及異丙醇及丁醇例如正-，異-，第二-及第三-丁醇，環己醇，辛醇，乙基己醇，二醇類及癸醇所製得者。較佳之酯類為由 C₃-C₅ 羧酸與 C₁-C₅ 醇類所製得者；更佳者為丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸丁酯；其中，最佳者為丙烯酸乙酯及丙烯酸丁酯，此乃由於其在商業上之重要性及大量生產之故。

酯類可直接處理或於溶液中處理，亦即溶於水不溶性有機溶劑中，例如芳族溶劑如苯，甲苯，二甲苯或甲基苯，及烴溶劑如正己烷，正庚烷或環己烷，較佳之溶劑包含苯，甲苯及二甲苯。但以直接處理酯為佳，可避免使用溶劑。仲苯二胺及酸之添加次序一般認為對羰基雜質移除效率並不重要。可採用批式處理，亦即添加二胺及酸至酯中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(6)

，以攪拌或搖動而混合，及，若需要，以鹼水溶液處理接著以水液洗滌，且然後若需要再予以蒸餾；或可採用連續處理方法，亦即將酯及二胺與酸等成份導入混合機中，藉攪拌或搖動使其連續混合，將該混合物移至靜置容器中，於其中分層，並自該容器分別且連續取出酯及水層。待酯類分離後，該一種或多種水溶液可丟棄或用以處理其他酯。該水溶液在萃取酯之前亦可與新鮮水溶液合併。

一種或多種聚合反應抑制劑如氫醌(HQ)，HQ之單甲酯，亞甲藍，吩噻吡，水楊酸銅，或二烷基二硫代胺基甲酸銅等之存在對本方法並無不利影響。

很多種胺類對減少酯類中之含羰基雜質並無效果，例如一般發現烷胺類相當無效，可能由於其太鹼之故。苯胺在存在有或無酸之情況下均無效。本發明之有效二胺類為上述所列者，且特別包含例如間-伸苯二胺，對-伸苯二胺及2,4-二胺基甲苯，由於成本低及易取得因而較佳。可組合使用一種以上之該等二胺類，但通常單獨使用。本發明使用之二胺類在酸存在下相信可與酯類中之羰基雜質複合並形成縮合產物，而該等產物可自溶液中沈澱或藉所述鹼水溶液處理並洗滌及/或蒸餾而自酯類中分離去除。

可用於伸苯二胺之經取代位置之C₁至C₄烷基包含例如甲基，乙基，正-及異-丙基，及正-第二-及異-丁基。可與本發明之二胺類有效地使用之酸類包含前述定義者，包含例如丙烯酸，甲基丙烯酸，聚丙烯酸，丙酸；甲烷磺酸及甲苯磺酸。磺酸可以游離態使用或結合成強酸離子交換

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

樹脂之酸基，如 Amberlyst 15™及 Amberlyst 16™離子交換樹脂。該等酸類中，由於丙烯酸及甲基丙烯酸易於取得及可與大部份不飽和酯類相互混溶，因此較佳。所用酸之比例係以二胺中全部胺當量為基準，且可大為過量，達對胺為1500當量比例。對含適宜量之酯原料而言，例如達約10wt%之酯原料而言，可提供大比例之酸如丙烯酸。較佳之酸比例酸當量對胺當量為約5至1000，更好是約10至800。當選用之酸於酯或其溶液中不混溶時，亦即酸如磺酸結合至聚合物支撐時，例如強酸離子交換樹脂，且因而提供不均相系統時，有助於使酸自酯或酯溶液中分離。

處理該酯之溫度範圍自約20℃至不高於酯之正常沸點且需小於150℃。較佳之處理溫度範圍為約40至120℃，視酯而定，且不過其正常沸點。更佳之處理溫度係在60至90℃之範圍，於此溫度下仲苯二胺與羰基化合物之反應速率良好，且酯之分解及副產物之形成速率不高。

使胺類與含羰基雜質完全反應充分時間(達100小時)後，經處理之酯可視情況而與選自例如碳酸鈉，碳酸鎂，氫氧化鈉，氫氧化鋇之鹼及類似之鹼的水溶液接觸。該鹼水溶液之組成為存在有過量當量之鹼，其範圍為對各當量所添加之酸而言至少為1.1當量鹼之範圍。在攪拌條件下進行充分接觸時間以中和酸觸媒。經處理之酯若以鹼中和則須接著以水洗滌。以習知方法使經處理之酯直接蒸餾或使經處理之酯在中和及水洗後蒸餾，則可得實質上不含含羰基雜質之高度純化酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

實例

茲以下例實例說明本發明。

通則

選用丙烯酸正丁酯("BA")作為本發明 α, β -不飽和羧酸酯之良好代表例。BA係由丙烯酸與丁醇進行酸催化之酯化反應而得；丙烯酸(AA)係由丙烯氧化而製備。每天藉添加1份丙烯酸至99份丙烯酸丁酯中而製備供測試目的之新鮮BA/AA原料溶液。典型之BA/AA原料溶液樣品的分析結果顯示存在有51ppm之糠醛及38ppm之苯甲醛(PhCHO)。因此選用特定BA/AA原料溶液可視為適當。

在校正條件下以氣-液相層析儀(glc)進行羰基雜質之分析。可偵測到低至數ppm之雜質量，概算精確度為100ppm $\pm$ 1ppm。

比較例C-1及C-2

於BA/AA原料溶液樣品中，以相對於合併之醛莫耳量之10倍莫耳比例添加表中所示之胺。接著將胺處理之溶液在攪拌下加熱至60℃，維持該溫度4小時後，使各溶液冷卻至23℃，接著以glc分析糠醛及苯甲醛含量。另外亦對不使用胺，使用正丁胺(C-1)及苯胺(C-2)之比較例進行分析，結果如表1所示；結果顯示羰基雜質並未減少或少量減少(<10%)，因此對減少羰基雜質為無效。此與該等胺類已知可有效地減少不飽和酸類中之羰基雜質之結果相反。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

表 1

在 60℃ 下未以胺或以 10-倍莫耳比例之胺處理 BA/AA 原料溶液之結果。

實例編號	胺	羰基雜質之殘餘量 (ppm ± 1)		羰基雜質之減少率 (%)	
		糠醛	PhCHO	糠醛	PhCHO
	無	51	38	-	-
C-1	丁胺	52	37	0	3
C-2	苯胺	47	36	8	5

比較例 C3-C6

依參考例 1 及 2 之相同方法處理比較例 3 至 6，但不存在酸；該等測試之 BA 溶液係由 100 重量 % 丙烯酸丁酯所構成，且未添加酸。該等比較例測試結果如表 2 所示，其中在無酸之情況下，羰基雜質實質上並未減少 (<10%)，但 C-3 例外 (丁胺) [丁胺在無酸之情況下為有效，但在有酸之情況 (C-1) 下則非常無效；其原因已知是經由麥可 (michael) 加成反應及醯胺基移轉反應而形成副產物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

表 2

在 60℃ 無酸存在下未以胺或以 10-倍莫耳比例之各種胺處理丙烯酸丁酯之結果。

實例 編號	胺	羰基雜質殘餘量 (ppm ± 1)		羰基雜質之 減少率(%)	
		糠醛	PhCHO	糠醛	PhCHO
	無	51	38	-	-
C-3	正-丁胺	17	34	67	11
C-4	苯胺	48	35	6	8
C-5	對-伸苯二胺	49	35	4	5
C-6	2,4-二胺基甲苯	48	35	6	5

實例 1 及 2

實例 1 及 2 係以比較例 1 及 2 之相同方法處理，但分別使用對-伸苯二胺及 2,4-二胺基甲苯作為胺，並在丙烯酸存在下於 BA/AA 原料溶液中處理。該等胺在減少 BA/AA 原料溶液中之羰基雜質之效果如表 3 所示。在該等測試條件下，實質上分別減少 39% 及 61% 之糠醛，及 11% 及 29% 之苯甲醛。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

表 3

在 60℃ 下未以胺或以 10-倍莫耳比例之伸苯二胺處理
BA/AA原料溶液之結果。

實例 編號	胺	羰基雜質殘餘量 (ppm ± 1)		羰基雜質之 減少率(%)	
		糠醛	PhCHO	糠醛	PhCHO
	無	51	38	-	-
1	對-伸苯二胺	31	34	39	11
2	2,4-二胺基甲苯	20	27	61	29

實例 3

以實例 1 及 2 之相同方法處理實例 3，但 BA/AA 原料溶液係在 10 當量 2,4-二胺基甲苯存在下加熱至 90℃。由於溫度較高，需留心添加額外之聚合反應抑制劑（氫醌之甲醚；-MeHQ, 100ppm）及在測試期間須以空氣吹入該單體溶液。原料溶液之分析顯示其依序含有 47 及 43ppm 之糠醛及 PhCHO。處理後混合物之分析顯示其含有依序 6ppm 及 < 1ppm 之糠醛及 PhCHO，減少率依序分別為 87% 及 298%。

比較例 C-7 至 C-9 及實例 4-7

於 BA 樣品中添加酸（C-7 除外，為不添加酸組），接著添加相對於醛及原白頭翁素（PTA）合併莫耳量之 10-倍（實

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(12)

例 7 中為 60 倍) 莫耳比例之間 - 伸苯二胺 (MPD)。比較例 (C-8) 不含 MPD; 實例 4 含 10 wt% AA。將個別溶液在室溫攪拌約 24 小時, 接著以 glc 對各溶液分析糠醛及 PhCHO 含量。該等比較例及實例之分析結果如表 4 所示。

使用於該等測試中之 BA 在處理前分析顯示含有分別為 33, 8 及 6 ppm 之糠醛, PhCHO 及 PTA, 未使用酸但在 10 莫耳比例 MPD (C-7) 存在下之比較例顯示羰基雜質略有減少 (< 15%) (再次證明此胺在無酸之情況下為無效)。未使用胺但在一般量之酸 (C-8 及 C-9) 存在下之比較例亦顯示羰基雜質略有減少 (46%, 證明在無特定胺存在下僅有酸亦無效)。存在有 MPD 及代表例酸兩者之實例 4-7 則顯示羰基含量實質減少。

表 4

在 23°C 以酸及 MPD 處理含羰基雜質之 BA 的效果。

實例 編號	胺 ¹	酸 ²	羰基雜質之殘餘量 (ppm ± 1) ³		羰基雜質之 減少率 (%)	
			糠醛	PhCHO	糠醛	PhCHO
	無	無	33	8	-	-
C-7	MPD	無	30	7	9	13
C-8	無	H ₂ SO ₄	32	8	3	0
C-9	無	IER	31	8	6	0
4	MPD	AA	12	5	64	38
5	MPD	H ₂ SO ₄	6	5	82	38
6	MPD	IER	23	7	30	13
7	MPD ⁴	IER	9	6	73	25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)

註：¹胺添加量為10莫耳比例，除非另有說明。

²酸濃度： H_2SO_4 ，700ppm；IER(磺酸樹脂，4.8meq H^+/g)，0.34wt%；AA，10wt%；對BA/AA溶液而言。

³攪拌1天後最後之量。

⁴MPD以60莫耳比例添加。

實例8 含羰基之丙烯酸丁酯之處理及蒸餾

丙烯酸正丁酯樣品分析顯示存在有32ppm之糠醛及8ppm PhCHO 。添加相對於BA中合併之醛莫耳量之10倍莫耳比例之MPD至BA樣品中。然後藉添加1份丙烯酸及99份與胺預混合之丙烯酸丁酯製備反應液(2.5kg)，接著在常溫下攪拌。24小時後分析反應溶液樣品，顯示存在有12ppm之糠醛及5ppm之 PhCHO 。於3天後再分析經攪拌之溶液，分析結果顯示<1ppm之糠醛及2ppm之 PhCHO 。增加MPD量使得總添加量等於相對於初起合併之醛莫耳量之20倍莫耳比例，攪拌24小時後進行分析，顯示並未偵測到糠醛及有2ppm之 PhCHO 。接著溶液以碳酸鈉(相對於添加之丙烯酸為1.2莫耳比例)中和並以去離子水洗滌3次，將有機層分成二份，於20mmHg壓力下及以吹入20cc/min空氣(以活化抑制劑)之條件下以5塔板奧德休(Oldershaw)管柱進行批式蒸餾而純化。為減少不希望聚合物形成之程度，在蒸餾前添加1000ppm 吩噻吡抑制劑。將先餾出之物質丟棄，收集及分析後來之蒸餾物。於兩批次中，蒸餾物樣品中均未偵測到(<1ppm)丙烯酸，糠醛或 PhCHO 。

(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： 純化 α, β -不飽和酯類之方法)

本發明提供一種減少 α, β -不飽和羧酸酯類中含羰基雜質之方法，包括以一種或多種特定之仲苯二胺及酸處理該酯類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PURIFYING α, β -UNSATURATED)
ESTERS

This invention provides a method for reducing carbonyl-containing impurities in α, β -unsaturated carboxylic acid esters by treatment of the ester with one or more of a selected phenylenediamine and an acid.

第 84109800 號 專 利 申 請 案

申 請 專 利 範 圍 修 正 本

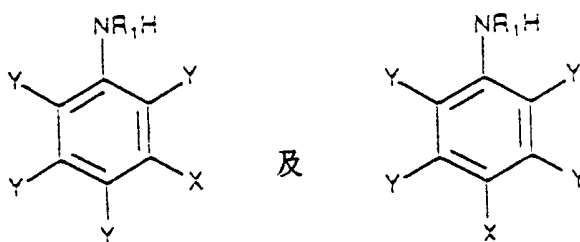
(88年 10月 25日)

附件一

1. 一種純化含羰基雜質之 α, β -不飽和羧酸酯之方法，包括：

a) 將含羰基雜質之 α, β -不飽和羧酸酯與下列成份混合而形成經處理之酯混合物：

- 1) 以羰基雜質莫耳表為準，1至100莫耳比例之下式所示伸苯二胺，



其中，X為 NR_1R_2 ，及

R_1 ， R_2 及Y係分別選自氫， C_1-C_4 烷基，苯基或萘基；及

- 2) 以伸苯二胺當量為準，1至1500當量比之選自 C_1-C_4 羧酸，磺酸，磷酸，硫酸或其混合物之酸；及

b) 將經處理之酯混合物在 20°C 至 150°C 之溫度靜置達100小時。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，係進一步包括以鹼水溶液中和及以水液洗滌該經處理之酯混合物者。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係包括在步驟(b)

第 84109800 號 專 利 申 請 案

申 請 專 利 範 圍 修 正 本

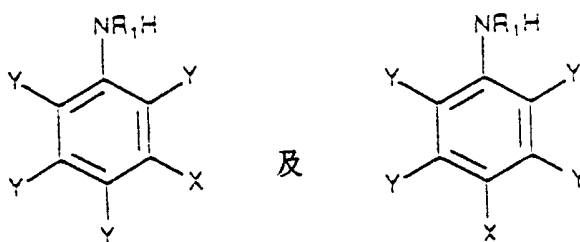
(88年 10月 25日)

附件一

1. 一種純化含羰基雜質之 α, β -不飽和羧酸酯之方法，包括：

a) 將含羰基雜質之 α, β -不飽和羧酸酯與下列成份混合而形成經處理之酯混合物：

- 1) 以羰基雜質莫耳表為準，1至100莫耳比例之下式所示伸苯二胺，



其中，X為 NR_1R_2 ，及

R_1 ， R_2 及Y係分別選自氫， C_1-C_4 烷基，苯基或萘基；及

- 2) 以伸苯二胺當量為準，1至1500當量比之選自 C_1-C_4 羧酸，磺酸，磷酸，硫酸或其混合物之酸；及

b) 將經處理之酯混合物在 20°C 至 150°C 之溫度靜置達100小時。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，係進一步包括以鹼水溶液中和及以水液洗滌該經處理之酯混合物者。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係包括在步驟(b)

- 之靜置步驟後進一步蒸餾該經處理之酯混合物者。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中係包括在鹼水溶液中中和及水液洗滌步驟之後，進一步蒸餾該經處理之酯混合物者。
 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中， α, β -不飽和羧酸酯係選自由 C_3-C_{10} 羧酸與 C_1-C_{10} 醇構成之一種或多種酯類者。
 6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中， α, β -不飽和羧酸酯係選自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯者。
 7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中 α, β -不飽和羧酸酯係選自丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯者。
 8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，伸苯二胺係選自間-伸苯二胺，對-伸苯二胺或2,4-二胺基甲苯者。
 9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 C_1-C_4 羧酸係選自丙烯酸或甲基丙烯酸者。
 10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，磺酸係選自甲烷磺酸或甲苯磺酸者。
 11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該磺酸係強酸離子交換樹脂之酸者。