五、發明說明（ 1 ）

本發明乃有關利用第三胺使飽和或不飽和C_{8-22}直鏈脂肪醯氯在惰性溶劑中脫鹵化氫而合成烷基烯酮二聚物之方法。

發明背景

如所熟知，飽和直鏈脂肪醯氯和直鏈第三胺於各種惰性溶劑中反應，可得二取代之乙酮，如烷烯酮二聚物，其可作為紙膠料成分，以及用於其他工業上。如美國專利2,238,826號及2,369,919號，以及J. C. Sauer氏在美國化學協會期刊，69期，2444-8頁，1947年，發表之"由醯鹵製造烯酮二聚物之方法"一文中均有記載此等反應。已知之有用溶劑為苯，甲苯，二甲苯，石油英，氯苯，二氯苯，乙醚，二丁醚，氯仿，四氯化碳及三氯乙烯。已知之溶劑群可分類如下：

1.烷類及烷系石油餾份；

2.如環己烷和甲基環己烷之環烷類；

3.如苯，甲苯及二甲苯之芳烴；

4.如氯苯，二氯苯，氯仿，四氯化碳及三氯乙烯之氯化溶劑；

5.如乙醚之醚類。

在此等溶劑中製造"在溶液中烷基烯酮二聚物（AKD）"之反應亦會產生以細末沈澱形式出現之直鏈第三胺・氫氯化物（LTEA-HCl）。對某些已知的溶劑群而言，烷基烯酮二聚物反應所遭遇的問題是AKD的選擇率低（<80%），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 2 ）

黏度太大之二聚化混合物，或極少量之在二聚化漿液中很細的胺・氫氯化物結晶很難用例如過濾及／或離心及傾析等機械方法分離。

美國專利2,238,826號及2,369,919號發表用於前述反應之合適胺包含1-甲基哌啶，1-異丙基哌啶及1-甲基吡咯烷，但較佳為無活性氫之飽和非環胺。由美國專利2,369,919號可知為得60至97%產率，採用較佳的直鏈胺時，需用很稀的反應混合物（每0.1莫耳的反應物，須用10--200份的溶劑）。似乎需要如此稀薄的程度才能防止二聚化反應漿液變成高黏度，該高黏度使得從反應混合物中分離直鏈第三胺・氫氯化物(LTEA-HCl)沈澱物變得極為困難，且無法用該專利中所說的過濾分離。

德國專利2,927,118號發表利用包含三甲胺及至少一種其他第三胺之胺混合物製造二烯酮類之方法。據言三甲胺可避免由高取代之三烷胺所引起之具脂肪醯鹵之反應混合物的黏度太高。其他的胺或胺類可包含1-甲基哌啶或1-甲基吡咯啶。所用的溶劑包含烷類，環烷類及芳烴類，反應溫度為60至90℃，且後反應加熱係在80℃。自二聚化漿體中分離LTEA-HCl沈澱物之方法係包括液體／LTEA-HCl鹽之水液萃取，如此引入溼氣而易使烷基烯酮二聚物水解且降低產率。由於此反應的固有特性，所得的87至92%的產率可能無法進一步提昇。

於是目前有必要尋求一種烷基烯酮二聚化方法，其可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明（　）

避免黏度太高及小的胺・氫氯化物結晶存於二聚化漿體中，利用例如過濾，沈降及傾析等機械分離方法，使胺・氫氯化物沈澱物易於恆定地獲致高產率，而不必像美國專利2,369,919號那樣地採用不經濟量的溶劑。

此外，因為以往在本工業應用所需之二聚化溶劑，尤其是該美國專利2,369,919號所用的苯，乙醚及甲苯，其毒性均無法忍受，或包含所有的氯化溶劑，均會造成環境污染。因此目前急需一種烷基烯酮二聚化方法，其中所用的溶劑不會像德國專利2,927,118號所用的例如苯及甲苯或鹵化溶劑有健康及環保之問題。

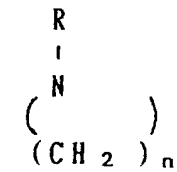
本發明概述

本發明中所涉及的化學反應其相關的反應方程式為：

$$R'CH_2COCl+(C_2H_5)_3N \longrightarrow R'CH=C=O+(C_2H_5)_3HCl$$

$$2R'CH=C=O \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} \text{烷基烯酮二聚物}$$

依照本發明，烷基烯酮二聚物之合成法係在高至75℃之溫度下使C_{8-22}飽和或不飽和直鏈脂肪醯氯和環形第三胺於惰性溶劑中反應，自烷基烯酮二聚物／溶劑中機械分離出第三胺・氫氯化物鹽類，及蒸發溶劑回收該烷基烯酮二聚物；其特徵為第三胺之結構為：



式中R係C_{1-7}被取代或未被取代烷基，而n係2至10之整數。

較佳為烷基R含C_{1-3}，n為4或5，用於本發明之尤佳第三胺為N-甲基吡咯烷，N-甲基哌啶，或N-乙基

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（ 4 ）

哌啶。最好的環形第三胺是N-甲基吡咯啶。

較佳的溶劑為環烷類或烷類，尤佳為含C_{5-10}。環烷類可為未被取代，或被C_{1-4}烷基取代，而烷類可呈直鏈或分枝。尤佳的溶劑為環烷類。

此反應中所用溶劑量較佳為佔脂肪醯氯或脂肪醯氯混合物重量的約30%至100%之間。尤佳為溶劑用量剛好大於在反應循環溫度下能避免烷基烯酮二聚物在溶劑中飽和濃度所須之量，亦即使得烷基烯酮二聚物在反應漿體中的濃度為1.0莫耳至3.65莫耳。

本發明詳細說明

在環烷類中，採用環己烷或甲基環己烷，尤其是甲基環己烷，可得最佳的結果。較佳的烷類為庚烷。最好的環形第三胺和溶劑之組合為甲基吡咯烷和甲基環己烷。

在本發明之製程中，較為 採用C_{12-22}長鏈羧醯鹵或其混合物。在醯鹵中，以醯氯最佳。合適的醯氯乃通常由對應的羧酸以例如三氯化磷，五氯化磷，亞硫醯氯及光氣等氯化劑進行氯化而得。此外，例如得自脂油及棕櫚油的天然存在之脂肪酸的羧醯鹵亦適用於本發明之製程中。特佳之原料為棕櫚醯氯及硬脂醯氯之混合物。

依本發明，每莫耳的脂肪醯氯較佳為對應1.00至1.5莫耳，尤佳為1.10莫耳的第三胺。若胺的對應量少於1.00莫耳，則反應不完全，使所得烷基烯酮二聚物之品質變差；另方面，若胺量超過1.15莫耳，則不經濟且亦

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明(5)

會妨害所得烷基烯酮二聚物之品質。

可於第三胺／脂族烴溶劑之溶液中加入脂肪醯氯，或在脂肪醯氯／脂族烴溶劑之溶液中加入第三胺，或在溶劑中同時加入脂肪醯氯及第三胺。但較佳的方法是在第三胺／脂族烴溶劑之溶液中滴入單獨之脂肪醯氯或溶於脂族烴溶劑之脂肪醯氯。

利用第三胺使脂肪醯氯進行脫氯化氫之反應是放熱的。在第三胺／脂族烴溶劑之溶液中加入脂肪醯氯之反應是在室溫至70℃之間的溫度進行，必要時要冷卻，以防止溫度超過70℃。

為使脂肪醯氯之脫氯化氫反應及烯酮單體之二聚化反應完全，較佳為保持整個反應混合物於高至70℃高溫至少30分鐘至5小時，較佳為在至少50℃，尤佳為55至65℃，經2至3小時。此後反應熱處理通常會降低反應漿體之黏度及改善烷基烯酮二聚物之品質。

如前所述，用於此反應之溶劑量較佳為至少足量，且較佳為超過維持反應混合物中烷基烯酮二聚物呈溶液形式所需之量。在某些場合下，較佳為在反應時另加入溶劑，以避免烷基烯酮二聚物和第三胺・氫氯化物鹽一起沈澱下來。

第三胺・氫氯化物結晶和烷基烯酮二聚物/反應溶劑之溶液之物理分離包含真空過濾或較佳為利用離心力加速之過濾，一般而言，胺・氫氯化物沈澱物之線型尺寸必

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝 訂 線

五、發明說明（　）

須均大於2微米才能進行機械分離。最好是在65至75℃之溫度下利用離心力加速過濾，以避免烷基烯酮二聚物之沈澱。

沈澱之第三胺・氫氯化物鹽經物理分離後，最後的步驟是移除溶劑及殘餘的第三胺而收集烷基烯酮二聚物。可利用蒸餾或真空蒸餾等普通技術，自較不揮發的物質中取出較易揮發的物質。較佳為在惰氣下進行蒸餾，且回收溶劑以便重覆使用。

茲以實施例做進一步的說明，其中烷基烯酮二聚物之分析是藉由液體色層分析法非水性逆相(LC-NARP)來測量，且非揮發物含量是於一真空供箱中加熱至70℃歷經45分鐘測定其重量損失而得者。烷基烯酮二聚物之分析意謂產物的品質，從而可計算出雜質之含量。

例1

本例說明由N-甲基吡咯啶／甲基環己烷製造烷基烯酮二聚物。

使裝有氮氣出入口聚四氟乙烯製之槳式攪拌器，冷凝器及滴液漏斗之1升5-頸燒瓶經爐中乾燥後，加入140.25克（1.65莫耳）N-甲基吡咯啶／600毫升甲基環己烷。然後攪拌滴入411克（1.5莫耳）棕櫚醯氯歷50分鐘，此時溫度由室溫上升至35～45℃。（N-甲基吡咯啶之莫耳數為棕櫚醯氯的莫耳數之1.1倍）。

添加完畢後，加熱液態反應混合物並維持在60℃歷90分鐘。利用抽吸過濾自烷基烯酮二聚物／甲基環己烷溶液中分離出第三胺・氫氯化物沈澱物，接著以少量的約70℃之熱甲基環己烷洗第三胺・氫氯化物濾餅。然後利用迴轉蒸發器在55℃減壓汽提含烷基烯酮二聚物之濾液

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂

五、發明說明(7)

，除去溶劑及過剩的N-甲基吡咯啶，而得烷基烯酮二聚物。分析產物知其含91.3%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

例2

本例說明利用N-甲基吡咯啶／環己烷製造烷基烯酮二聚物。

採用例1之條件但反應溫度為40℃，由N-甲基吡咯啶／環己烷二聚化溶劑製造烷基烯酮二聚物。經分析知產物中含93.0%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

例3

本例說明利用N-甲基哌啶／甲基環己烷製造烷基烯酮二聚物。

依照例1之反應條件，由做為鹼之N-甲基哌啶於甲基環己烷二聚化溶劑中製造烷基烯酮二聚物。分析知產物中含91.8%烷基烯酮二聚物及99.7%不揮發成分。

例4

本例說明以庚烷為二聚化溶劑，由N-甲基吡咯啶製造烷基烯酮二聚物。

依照例1之反應條件，由N-甲基吡咯啶／庚烷製造烷基烯酮二聚物。經　分析知產物中含87.3%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

例5

本例說明利用N-甲基吡咯啶／甲基環己烷製造烷基烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 8 ）

酮二聚物。

使裝有氮氣出入口，聚四氟乙烯製之槳式攪拌器，冷凝器及滴液漏斗之1升5頸燒瓶在爐中乾燥後，加入140份重量之甲基吡咯啶／460份甲基環己烷。攪拌滴入410克棕櫚醯氯歷50分鐘，此時溫度由室溫上升至35～45℃。

添加完畢後，加熱此液態反應混合物並維持在60℃歷90分鐘。抽吸過濾，自烷基烯酮二聚物／甲基環己烷溶液中分離出第三胺・氫氯化物沈澱物，接著以100份約70℃之熱甲基環己烷洗第三胺・氫氯化物濾餅。然後在55℃迴轉蒸發器減壓汽提含烷基烯酮二聚物之濾液，除去溶劑及過剩的N-甲基吡咯啶而得烷基烯酮二聚物。經分析知產物中含91.3%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

例6

本例說明利用N-甲基吡咯啶／環己烷製造烷基烯酮二聚物。

依照例5之步驟，但反應溫度為40℃，由N-甲基吡咯啶／環己烷二聚化溶劑製造烷基烯酮二聚物。經分析知產物中含93.0%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

例7

本例說明利用N-甲基哌啶／甲基環己烷製造烷基烯酮二聚物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 9 ）

依照例5之反應步驟，由做為鹼之N-甲基哌啶於做為二聚化溶劑之甲基環己烷中製備烷基烯酮二聚物。經分析知產物中含91.8%烷基烯酮二聚物及99.7%不揮發成分。

例8

本例說明利用N-甲基吡咯啶／庚烷製造烷基烯酮二聚物。

依照例5之溶劑步驟，利用N-甲基吡咯啶於做為二聚化溶劑之庚烷中製造烷基烯酮二聚物。經分析知產物中含87.3%烷基烯酮二聚物及99.8%不揮發成分。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

四、中文發明摘要（發明之名稱：以第三胺催化脂肪酸鹵化物行二聚作用以製備烷基烯酮二聚物之方法）

本發明係關於一種利用C_8 - C_{22}飽和或不飽和直鏈脂肪酸鹵化物之脫鹵化氫作用以合成烷基烯酮二聚物之方法，其包含在高至75℃之溫度下及於惰性溶劑中，使脂肪醯氯（脂肪酸氯化物）和環形第三胺反應，然後自溶於溶劑中之烷基烯酮二聚物分離出第三胺，氫氯化物鹽類，及由溶劑回收烷基烯酮二聚物。

英文發明摘要（發明之名稱：Process for the preparation of alkyl ketene dimers by dimerization of fatty acid halide catalyzed with tertiary amines）

A process is disclosed for the synthesis of alkyl ketene dimers by the dehydrohalogenation of a C_8 - C_{22} saturated or unsaturated linear fatty acid halide, comprising reacting the fatty acid chloride with a cyclic tertiary amine in an inert solvent at a temperature of up to 75°, separating tertiary amine hydrochloride salts from alkyl ketene dimer dissolved in the solvent, and recovering the alkyl ketene dimer from the solvent.

附註：本案已向 美 國（地區）申請專利、申請日期： 案號：

1.1993年3月26日 第037,203號 2.1993年5月10日 第9309603號

（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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

296375

年 月 日 修正 本
85. 8. 7 補充

申請日期	83.3.25
案號	83102634
類別	C07C 45/72

Int.·Cl6

（以上各欄由本局填註）

A4
C4
公告本

296375

發明 新型 專利說明書（85年8月修正）

一、發明創作名稱	中文	以第三胺催化脂肪酸鹵化物行二聚作用以製備烷基烯酮二聚物之方法
	英文	Process for the preparation of alkyl ketene dimers by dimerization of fatty acid halide catalyzed with tertiary amines
二、發明創作人	姓名	張踐堅（JIAN JIAN ZHANG）
	籍貫（國籍）	中華人民共和國
	住、居所	美國德拉威爾州19807威敏頓伍德爾弗克斯路22號
三、申請人	姓名（名稱）	赫克力士公司 Hercules Incorporated
	籍貫（國籍）	美國
	住、居所（事務所）	美國德拉威爾州19894威敏頓市赫克力士廣場
	代表人姓名	史蒂文H·馬可維茲（Steven H. Markowitz）

（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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

年 月 日 修正
85. 8. 7 補充
IA8
B8
C8
D8
公告本

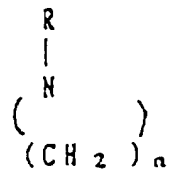
六、申請專利範圍

第83102634號「以第三胺催化脂肪酸鹵化物行二聚作用以製備烷基烯酮二聚物之方法」專利案 (85年8月修正)

六申請專利範圍

1.一種烷基烯酮二聚物合成方法，其係利用C_{8-22}飽和或不飽和直鏈脂肪酸鹵化物或C_{8-22}直鏈脂肪酸鹵化物的混合物之脫鹵化氫作用而然者，其包括使脂肪酸鹵化物和環形第三胺於惰性溶劑中，於室溫至75℃之溫度下反應至少30分鐘至5小時，然後自溶於溶劑之烷基烯酮二聚物機械分離出第三胺·氫氯化物鹽類，接著由溶劑中回收烷基烯酮二聚物，其中溶劑選自未經取代之(C_5-C_{10})環烷類、(C_5-C_{10})烷類及經含1至4個碳原子之烷基取代之(C_5-C_{10})環烷類，溶劑用量使反應漿體中烷基烯酮二聚物之濃度為1.0莫耳至3.65莫耳，第三胺對脂肪酸鹵化物之莫耳比為1.00－1.15，其特徵為第三胺之結構如下：

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ N \\ (\quad\quad) \\ (CH_2)_n \end{array}$$



式中R係經取代或未被取代之C_{1-7}烷基，而n係2至10之整數。

2.如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

一步特徵為溶劑選自庚烷，環己烷或甲基環己烷。

3.如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中脂肪酸鹵化物或其混合物乃直鏈脂肪酸氯化物或包括直鏈脂肪酸氯化物之混合物。

4.如申請專利範圍第3項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中脂肪酸氯化物或其混合物包括$C_{12}-_{22}$直鏈脂肪酸氯化物。

5.如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中烷基R含$C_{1}-_{3}$，而n為4或5。

6.如申請專利範圍第5項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中第三胺選自N-甲基吡咯啶，N-甲基哌啶或N-乙基哌啶。

7.如申請專利範圍第5項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中第三胺為N-甲基吡咯啶。

8.如申請專利範圍第5項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中溶劑為甲基環己烷。

9.如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中第三胺對脂肪酸鹵化物之莫耳比為1.1。

10. 如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中在溶於溶劑之第三胺中滴入脂肪酸鹵化物。

11. 如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中於室溫至70℃之溫度下，在第三胺中加入脂肪酸鹵化物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第11項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中於55至65℃維持反應混合物2至3小時。

13. 如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中第三胺·氫氯化物鹽類之分離包含過濾步驟。

14. 如申請專利範圍第1項之烷基烯酮二聚物合成方法，其中第三胺·氫氯化物鹽類之分離包含離心後進行傾析之步驟。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）