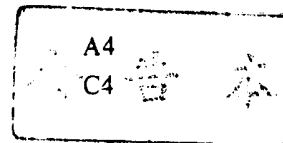


400324

400324

相關案 85110598

申請日期	85. 8. 30.
案 號	85110599
類 別	07c 67/08, 67/54

Int. Cl⁶

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以烷醇行(甲基)丙烯酸之酯化作用
	英 文	ESTERIFICATION OF (METH) ACRYLIC ACID WITH AN ALKANOL
二、發明人 創作	姓 名	1. 亨瑞奇 艾契格 2. 麥可 佛瑞德 3. 吉哈德 尼斯特勒
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國曼漢市漢斯沙克倫區16號 2. 德國海德堡漢德史庫雪莫蘭德街64號 3. 德國路域沙芬市莫登希默街170號
	代 表 人 姓 名	1. 卡爾-菲得里契 班格 2. 克勞斯 狄特 藍芬

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1995.9.28. 案 號 : 19536184.9, ☒ 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

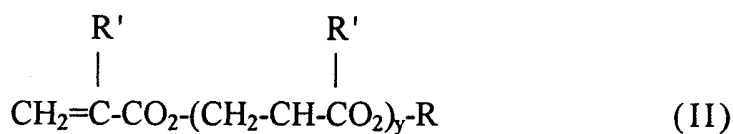
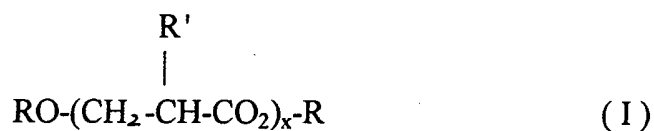
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明為關於一種在酯化觸媒存在下以烷醇酯化(甲基)丙烯酸之方法，其中利用蒸餾將未轉化之起始化合物與所形成之(甲基)丙烯酸酯分離，並形成一含有氧基酯之底部產物。(甲基)丙烯酸一詞為丙烯酸或甲基丙烯酸之習知表示法。

(甲基)丙烯酸之烷基酯的製備通常是在溶劑存在或不存在之升溫液相中，於一當作觸媒之酸(DE-A 23 39 519)的存在下以烷醇酯化(甲基)丙烯酸。此方法的缺點在於，猶如在上述酯化條件下的副反應，未轉化之起始醇會隨著如下式 I 之化合物的形成而在所得的烷基(甲基)丙烯酸酯之雙鍵處進行麥氏加成反應(Michael addition reaction)，且未轉化之(甲基)丙烯酸會隨著如式 II 之化合物的形成進行該加成反應。多重的加成亦是可能的。另外，可能會產生混合的形式。簡略上稱這些加成化合物(烷氧基酯及鹽氧基酯)為氧基酯。



其中 x 及 y 各自為 1-5，

R 是烷基及

R' 是 H 或 CH₃

若 R' 是 H，所討論的是丙烯酸的酯化作用；若 R' 是 CH₃，所討論的甲基丙烯酸的酯化作用。

五、發明說明 (2)

在丙烯酸之酯的製備中，氧基酯形成的問題是特別急切的，主要形成的氧基酯是其 x 及 y 各自為 1 的烷氧基丙酸酯及醚氧基丙酸酯。在甲基丙烯酸之酯的製備中，氧基酯形成的發生程度較低。氧基酯之形成敘述於 DE-A 23 39 529 中。此即說明氧基酯之形成主要是決定在特定的酯化條件。在 C₁-C₈-烷醇之丙烯酸酯的製備中氧基酯之形成是極為特別重要的，特別是在 C₄-C₈-烷醇中，尤其特別是在正-丁基丙烯酸酯及 2-乙基己基丙烯酸酯之製備之中。

對氧基酯而言，其沸點高於起始酸、起始醇、所形成之目的酯以及任何存在的有機溶劑是其所特有的。

任何所欲的酯化反應混合物通常是如此產生的：利用蒸餾將未轉化之起始化合物與目的酯從反應混合物中分離，若有需要，藉由利用水及/或水性強鹼(比較，如 Ullmann's 工業化學百科全書，第 A1 冊，第 5 版 VCH，167 頁及以下)之萃取預先分離使用於酯化作用中之酸觸媒。蒸餾此種步驟所得到的剩餘底部產物含有導致產量之相當損失的氧基酯。

因此研究不同的其他方法俾能解決因氧基酯之出現所引起的問題。因此，JP-A-82/62229 揭示了高沸點酯化作用殘滓的鹼性水解。以此種方法可回收一部份所用之醇與丙烯酸以及 β -羥基-丙酸或其鹽類。因此一種簡單且經濟之對酯化反應產物的再循環是不可能的。日本已公開之申請案 72/15936 揭示了在強酸存在下使丙烯酸與 β -烷氧基丙酸酯反應的丙烯酸酯製備法(酯基轉移作用)。然而，會得到等

五、發明說明 (3)

莫耳量的 β -烷氧基丙酸副產物，且其對酯化反應是無法再循環而因此形成廢料。JP-A-93/25086 揭示了麥氏加成化合物丁基 β -丁氧基丙酸酯(比較式 I， $x=1$ ， $R=\text{丁基}$) 在升溫中及硫酸與大量的水存在下之裂解。然而，此一轉化僅約為 30 %。最後，JP-A-94/65149 揭示了在醇化鈦存在下麥氏化合物 I 及 II(參看以上， $x=y=1$) 之裂解。此處，其轉化是同樣的低 (<60 %) 因而需要大量的鈦酸酯。因此此一方法是既不經濟且會導致環境污染，其歸因於大量之待處理的鈦酸酯。

GB 923 595 揭示了由無氧分子存在下烷醇與丙烯酸之酯化作用殘滓中回收單體。除了其他的事項之外，其建議在裂解前進行所有揮發性單體的去除、在硫酸存在下裂解以及藉由一惰性氣體之助來去除裂解產物。根據其實例，裂解須在不低於 300 °C 下進行。會形成焦煤之殘滓 (17-40 %)。其必須利用類似開礦的方法從反應器中予以去除。因而在工業規模下此方法是不經濟且不可行的。其另一缺點在於需要將氧氣隔絕。

CN-A 1,063,678 揭示了在硫酸存在，每個反應器溫度及觸媒濃度 (0.8-1.5 %) 皆不同之階式槽內，包含於酯化作用殘滓中之烷氧基丙酸酯的裂解。結合於裂解的是用以分離烷醇及丙烯酸酯的蒸餾。此方法是相當的不方便且亦未提供高度的轉化。

最後，CN-A 105 8390 揭示了在硫酸等存在下將烷氧基丙酸酯裂解成烷醇及丙烯酸酯。此為一階梯式方法。首先，在回流下進行裂解，然後將反應產物蒸餾。分別在乙醇及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

甲醇存在下進行含有丙烯酸酯之乙基/甲基丙烯酸酯製備殘滓(乙基乙氧基丙酸酯、甲基甲氧基丙酸酯)的裂解。在此同樣的，此方法是繁複且未能提供高度的轉化。

本發明之一目的為在不具有習知技術方法之缺失下進行含於底部產物中之氧基酯的再裂解，以及得自酯化作用之起始酸、起始醇及目的酯之另外使用。

根據本發明，此一目的已被認為是可達成的，如果首先分離底部產物，然後利用蒸餾分離出包含於其中之氧基酯，並在酸存在之升溫下裂解所得到之餾出物。通常被餾出之氧基酯的量為底部產物重量之 75 至 95 %。在本發明之一較佳具體實例中，此方法可在氧分子存在下進行。

在氧基酯出現於底部產物中即進行氧基酯之再裂解之方法曾經被提出過，然而其具有難以處理再裂解結束後所剩餘之高黏度殘滓的缺點。出人意料地，本新穎之方法不具有此種缺點。再者，當以半連續程序進行此新穎之方法時，量僅為起初所用量的酸性裂解觸媒，其可裂解之連續引入起始物之量多於在底部產物中進行裂解之方法所裂解之量。當氧基酯餾出後以及裂解後所餘之殘滓均為低黏度。

本發明之一較佳進展為，如硫酸或磷酸之無機酸，及/或有機酸，如甲磺酸或對-甲苯磺酸之烷磺酸或芳基磺酸，可當作酸被添加至餾出物之中。如此存在之酸的總量，以底部產物之量為準，可以是從 1 至 20 % 重量百分比，較佳為從 5 至 15 %。若使一作為裂解產物之夾帶劑之汽提氣體(較佳為含有氧分子)流經底部產物則更為有利。以空氣或是空

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

氣與一惰性氣體(如氮氣)之混合物作為汽提氣體來使用是有利的。

在處理得自酯化作用之氧基酯方面可以使用一個簡單的可加熱攪拌式反應器，其具有一連接至停留槽上之雙層壁的加熱裝置、加熱線圈或是如降膜式蒸發器或閃蒸器之強制循環蒸發器。為能使裂解產物有較佳的分離，將一個如填充塔或多層塔之精餾塔裝置安裝在裂解裝置上可能是有利的。通常，在操作期間是以阻聚劑(如吩噻嗪、對苯二酚一甲基醚等)來穩定此精餾裝置。

本新穎方法之優點特別在於立刻能達成較高於習知方法之轉化。另一個優點為不需要稀釋劑。另外，只需要較少量的觸媒，並因為須處理之殘滓量較少而較不污染環境。

蒸餾之條件為視酯化作用所使用之醇組成的形式而定。通常，溫度為 100 至 300 °C 及壓力為 1 至 50 毫巴是可相像的。任何習用之蒸餾裝置均適用於此方法。因為只需達成一個簡單的分離目的，所以通常一個簡單的噴濺防護即已足夠，意即一管柱通常是不需要的。

用以進行從酯化作用底部產物中蒸餾出氧基酯之裂解的新穎方法，其條件如下：

- 觸媒： 至少一種酸，其係選自包含如硫酸及磷酸之無機酸，以及有機酸，如甲磺酸或對-甲苯磺酸之烷磺酸或芳基磺酸之組群中
- 觸媒量： 以氧基酯餾出物之量為準，從 1 至 20 % 重量百分比，較佳為從 5 至 15 %

五、發明說明 (6)

溫度： 150-250 °C，較佳為 180-230 °C

壓力： 較佳為常壓或減壓(俾使裂解產物能直接蒸發)

汽提氣體，

若有需要 量： 10-100 升/小時

反應時間： 1-10 小時

轉化： $\geq 90\%$

反應如以此種方式進行則待裂解之氧基酯餾出物以及源自於底部產物者被不斷地與裂解觸媒一起被餵入裂解反應器中。反應亦可以批式方式進行。半連續反應方法亦為可行的，其中待裂解產物被連續地餵入含有裂解觸媒之裂解反應器中，且只在裂解結束後才以批式方式將剩餘的底部產物從反應器中移除。利用蒸餾使裂解產物不斷地分離出來。如上所述，在汽提氣體(如空氣)存在下進行裂解可能是有利的。然後快速地將裂解產物從反應混合物中移出，以減少不想要之副產物的形成。將所得到之裂解產物直接地對酯化作用再循環是較佳的。

所揭示之裂解方法的應用性並非被限制在所得之副產物為例如加成化合物 I 及 II 之氧基酯之特定性質的酯化方法。通常酯是以習用方法所製得(比較，Ullmann's 工業化學百科全書，第 A1 冊，第 5 版，VCH，167 頁及以下)。

行氧基酯裂解反應之酯化作用能進行的條件，其典型之例可簡述如下：

醇：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

(甲基)丙烯酸：1：0.7-1.2(莫耳)

觸媒：硫酸或磺酸

觸媒量：以起始物質為準，0.1-10%重量百分比(較佳為0.5-5%重量百分比)

穩定度：200-2000 ppm之吩噻嗪(以起始物質之重量為準)

反應溫度：80-160°C，較佳為90-130°C

反應時間 1-10，較佳為1-6，小時

若有需要，可使用夾帶劑(如環己烷或甲苯)以移除酯化作用所形成之水。酯化作用可以在常壓、超計大氣壓或是減壓下，連續及批式均可地進行。

在酸催化之烷醇與丙烯酸之酯化作用中，在酸性酯化觸媒、未轉化之起始物質及丙烯酸酯已被分離之後所形成的底部產物通常具有下列的組成：

1-20%重量百分比之丙烯酸酯

50-80%重量百分比之烷氧基丙酸酯(比較式 I)

5-30%重量百分比之醚氧基丙酸酯(比較式 II)

剩餘物：主要為穩定劑(吩噻嗪)及聚合物

本新穎方法之其他細節及優點在下列所述之實施例中加以說明。

比較實施例

在一含有玻璃且以加熱元件加熱之循環反應器(容量：1公升)中裝進40克之對-甲苯磺酸以及500克得自製備正-丁丙烯酸酯之酯化作用的殘滓，該殘滓係從酸性酯化觸媒中

五、發明說明 (8)

移出。以下，丁基為正-丁基。殘滓含有 10.1 %重量百分比之丁基丙烯酸酯、 65.4 %重量百分比之丁氧基酯 I 及 20.0 %重量百分比之醚氧基酯 II ($R=C_4H_9$)。剩餘物含有聚合物、寡聚物及阻聚劑(吩噻嗪)。裂解溫度為 195 °C 且工作壓力為 1 大氣壓。

在裂解期間，以水平控制將酯化作用殘滓連續地餵入裂解反應器中。

裂解產物以蒸氣的形式被移出並加以冷凝。在反應器及冷凝器之間存有一空管柱(50 公分 × 2.8 公分)作為噴濺防護。在 21.5 小時的經過期間內以此種方式餵入 1589 克的酯化作用殘滓至裂解中。根據氣體色層分析，所得之冷凝物(1278 克)包含：

69.1 %重量百分比之丁基丙烯酸酯

18.3 %重量百分比之丁醇

6.5 %重量百分比之丙烯酸

7.0 %重量百分比之烯烴及醚類

3.5 %重量百分比之丁基丁氧基丙酸酯

轉化： 84 %重量百分比，以氧基酯為準。

裂解殘滓在室溫下具有黏性且含有固體。只有在加入習用之溶劑後殘滓才能以泵抽取。

下列的實施例顯示了以此新穎方法所得之結果。這些實施例被區分成兩個步驟階段：

A—得自酯化作用之底部液體之蒸餾

B—在 A 中所形成之餾出物之裂解

五、發明說明 (9)

實施例 1

1A — 蒸餾

在一具有一球底燒瓶(21)、一連結管柱(50公分×2.8公分；5公釐填充環)及一冷凝器之蒸餾裝置中裝入1公升之得自丁基丙酸酯製備所得之底部液體，其不再包含任何酯化觸媒且具有下列組成：

10.1 %重量百分比之丁基丙烯酸酯

65.4 %重量百分比之丁氧基酯 I ($R=C_4H_9$)

20.0 %重量百分比之鹽氧基酯 II ($R=C_4H_9$)

剩餘物：主要為聚合物及吩噻嗪(阻聚劑)

蒸餾溫度為 145°C ，而壓力為 30 毫巴。藉由連續地加入底部液體(300克/小時)而使球底燒瓶中之液高保持一定。從蒸餾裝置中將餵入量之 10 % 重量百分比當作蒸餾之底部產物而移出。根據氣體色層分析，所得之餾出物包含：

11.0 %重量百分比之丁基丙烯酸酯

64.8 %重量百分比之丁氧基酯 I ($R=C_4H_9$)

20.5 %重量百分比之鹽氧基酯 II ($R=C_4H_9$)

使用吩噻嗪之管柱穩定或是其他習用之穩定是不必要的。蒸餾所得之底部產物在 25°C 時仍是易於處理的(可以泵抽取)，而且並未含有固體。

1B — 裂解

在一含有玻璃杯且以加熱元件加熱之循環反應器(容量：1公升)中裝進 500 克得自酯化作用殘滓之蒸餾(1A)所得之餾出物，以及 40 克之對-甲苯磺酸。裂解溫度為 195°C 。工作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

壓力為 1 大氣壓。在水平控制下將待裂解之混合物連續地餵入裂解反應器中。裂解產物以蒸氣的形式被移出，並在裝置於反應器上之冷凝器(50 公分×2.8 公分，空的)的頂部凝結。在 119.5 小時之間，7401 克的混合物被餵入裂解反應器中，而 7080 克的裂解產物被凝結。根據氣體色層分析，冷凝物包含：

72.0 %重量百分比之丁基丙烯酸酯

13.9 %重量百分比之丁醇

4.8 %重量百分比之丙烯酸

1.4 %重量百分比之二丁基醚

6.6 %重量百分比之丁烯

0.2 %重量百分比之丁基丁氧基丙酸酯

轉化：96 %重量百分比

裂解之底部產物在 25 °C 時仍是易於處理的(可以泵抽取)，而且並未含有固體。

實施例 2

2A — 蒸餾

在一具有一球底燒瓶(21)、一連結管柱(50 公分×2.8 公分；5 公釐填充環)及一冷凝器之蒸餾裝置中裝入 1000 克得自製備 2-乙基己基丙烯酸酯所得之液體底部產物，其不再包含任何酯化觸媒且具有下列組成：

65.0 %重量百分比之烷氧基酯 I ($R=C_8H_{17}$)

5.5 %重量百分比之醚氧基酯 II ($R=C_8H_{17}$)

2.1 %重量百分比之 2-乙基己基丙烯酸酯

五、發明說明 (11)

1.0 %重量百分比之二-2-乙基己基醚

剩餘物：聚合物、寡聚物、阻聚劑(吩噻嗪)

在 1 毫巴下進行蒸餾至底部溫度為 250 °C。根據氣體色層分析，餾出物(763 克)包含：

89.5 %重量百分比之烷氧基酯 I ($R=C_8H_{17}$)

5.2 %重量百分比之醚氧基酯 II ($R=C_8H_{17}$)

3.5 %重量百分比之 2-乙基己基丙烯酸酯

1.0 %重量百分比之二-2-乙基己基醚

蒸餾所得之底部產物在 25 °C 時仍是易於處理的(可以泵抽取)，而且並未含有固體。

2B — 裂解

在一具有一個 1 公升之攪拌反應器、一連結之管柱(30 公分 × 2.8 公分，5 公釐填充環)及一冷凝器之裂解裝置中裝入 500 克得自蒸餾(2A)之餾出物，以及 10 克之對-甲苯磺酸。在 180 °C 及 50 毫巴下進行裂解。反應時間為 2 小時。根據氣體色層分析，冷凝物(570 克)包含：

1.4 %重量百分比之丙烯酸

16.2 %重量百分比之 2-乙基己醇

70.9 %重量百分比之 2-乙基己基丙烯酸酯

3.7 %重量百分比之二-2-乙基己基醚

6.1 %重量百分比之辛烯

1.8 %重量百分比之烷氧基酯 I ($R=C_8H_{17}$)

轉化：95 %重量百分比

裂解之底部產物在 25 °C 時仍是易於處理的(可以泵抽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

取)，而且並未含有固體。

本新穎方法之上述實施例一方面顯示出利用此一方法可達到較習知方法為相當高之轉化，另一方面具為不需使用任何的稀釋劑以去除裂解所得之底部產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:

以烷醇行(甲基)丙烯酸之酯化作用)

在一酸性酯化觸媒存在下以烷醇酯化丙烯酸之方法中(該方法為利用蒸餾將未轉化之起始化合物與所形成的(甲基)丙烯酸酯分離,以及形成一含有氧基酯之底部產物),首先將底部產物分離,然後利用蒸餾分離出包含於其中之氧基酯,並於酸存在之升溫下裂解所得到之餾出物。此方法可在氧分子存在下進行。餾出物在由 170-250 °C 之溫度下裂解,較佳為由 180 至 230 °C。

英文發明摘要(發明之名稱:

ESTERIFICATION OF (METH)ACRYLIC
ACID WITH AN ALKANOL)

In a process for esterifying (meth)acrylic acid with an alkanol in the presence of an esterification catalyst, in which unconverted starting compounds and the (meth)acrylate to be formed are separated off by distillation and an oxyester-containing bottom product is formed, the bottom product is first separated off, the oxyesters contained therein are then separated off by distillation and the resulting distillate is cleaved in the presence of acids at elevated temperatures. The process can be carried out in the presence of molecular oxygen. The distillate is cleaved at from 170 to 250°C, preferably from 180 to 230°C.

六、申請專利範圍

400324

1. 一種在酸性酯化觸媒存在下以烷醇酯化(甲基)丙烯酸之方法，其中利用蒸餾分離出未轉化之起始化合物以及所欲形成之(甲基)丙烯酸酯，並形成一含有氧基酯之底部產物，其中底部產物首先被分離出來，然後利用蒸餾分離出包含於其中之氧基酯，並且於酸存在之升溫下將所得之餾出物裂解。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其係在氧分子存在下進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中餾出物在從 170 至 250℃之溫度下裂解。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中餾出物在從 180 至 230℃之溫度下裂解。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中添加至餾出物中之酸係選自包含無機酸及有機酸所組成之群。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該無機酸係硫酸或磷酸。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該有機酸係烷磺酸或芳基磺酸。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該有機酸係甲磺酸或對-甲苯磺酸。
9. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中所添加之酸量，以餾出物為準，係為 1 至 20%重量百分比。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中所添加之酸量，以餾出物為準，係為 5 至 15%重量百分比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

400324

1. 一種在酸性酯化觸媒存在下以烷醇酯化(甲基)丙烯酸之方法，其中利用蒸餾分離出未轉化之起始化合物以及所欲形成之(甲基)丙烯酸酯，並形成一含有氧基酯之底部產物，其中底部產物首先被分離出來，然後利用蒸餾分離出包含於其中之氧基酯，並且於酸存在之升溫下將所得之餾出物裂解。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其係在氧分子存在下進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中餾出物在從 170 至 250℃之溫度下裂解。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中餾出物在從 180 至 230℃之溫度下裂解。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中添加至餾出物中之酸係選自包含無機酸及有機酸所組成之群。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該無機酸係硫酸或磷酸。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該有機酸係烷磺酸或芳基磺酸。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該有機酸係甲磺酸或對-甲苯磺酸。
9. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中所添加之酸量，以餾出物為準，係為 1 至 20% 重量百分比。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中所添加之酸量，以餾出物為準，係為 5 至 15% 重量百分比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

11. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中裂解係在減壓(<1 大氣壓)下進行。
12. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中一種汽提氣體被餵經待裂解餾出物，以便能移去裂解產物。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中所使用之汽提氣體為含氧氣體。
14. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中所得之裂解產物直接地對酯化作用再循環。
15. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中餾出物係得自正-丁醇或 2-乙基己醇之酯化作用中所形成之底部產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂