

公告本

申請日期	88.9.15
案 號	88115919
類 別	C07D303/30; C07D303/16

A4
C4

455584

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 型	中 文	具支鏈羧酸之縮水甘油酸酯之製法
	英 文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF GLYCIDYLESTERS OF BRANCHED CARBOXYLIC ACIDS
二、發明 人 創 作	姓 名	1. 吉瑞特 吉拉得斯 羅森布蘭德 2. 翰卓克 史堤奇特 3. 丹尼斯 瑪瑞 查爾斯 黑曼斯
	國 籍	1. 2. 荷蘭 3. 比利時
	住、居所	均荷蘭CM阿姆斯特丹市貝惠絲維格路3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬

裝

訂

線

455584

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

歐盟	1998年9月23日	98203204.7	☐ 有 ☒ 無主張優先權
歐盟	1999年7月23日	99202442.2	☐ 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

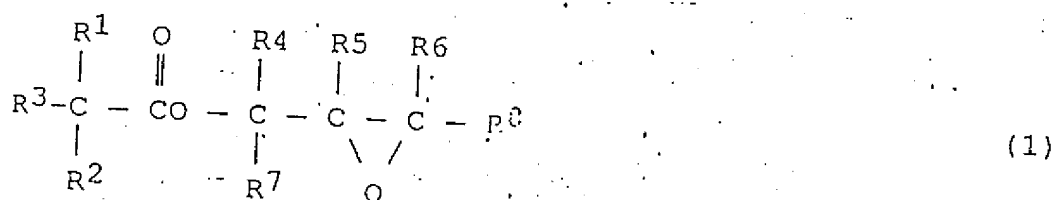
五、發明說明(1)

本發明係關於製備支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之方法。

較詳言之，本發明係關於用以製備含有自5至20個碳原子(以自9至13個碳原子較佳)之 α -支鏈單羧酸的縮水甘油酸酯之多級方法。

α -支鏈單羧酸的縮水甘油酸酯用以製備環氧，丙烯酸系列聚酯和醇酸樹脂有用以係直接或經由中間產物例如與(甲基)丙烯酸胺類，多元醇和多元酸之加合物或作為製備熱固性丙烯酸系化合物，環氧聚酯及/或胺基甲酸乙酯塗料和塗層之反應性稀釋劑。

具有特別重要性者是由下式所代表之脂族單羧酸的縮水甘油酸酯：



其中 R^1 ， R^2 與 R^3 每一者代表含有1-20個碳原子之正或支鏈結構的相同或不同烷基，而 R^4 至 R^8 每一者代表氫或含有1-3個碳原子之烴基基團。更佳之產物是產物中之 R^1 至 R^3 是含有總和3至20個碳原子之烷基及其中 R^4 至 R^8 每一者是氫，例如新癸酸($R^1+R^2+R^3=C_8$)與表氯醇之反應產物。

此一般型式的縮水甘油酸酯及其製備方法揭示於下列美國專利案中：3,075,999；3,178,454；3,275,583和

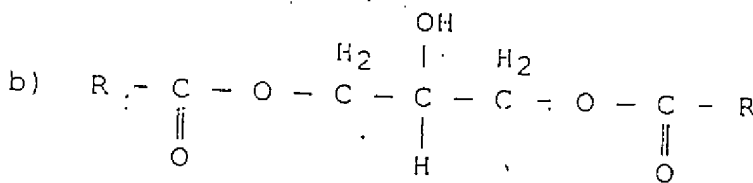
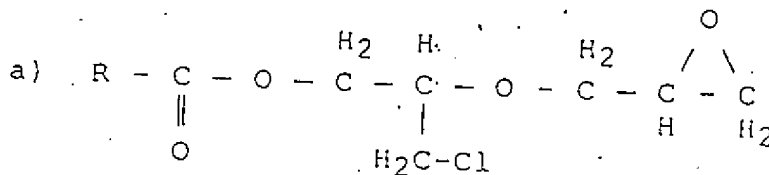
B7 修正
90. 2. 14 訂充

五、發明說明(2)

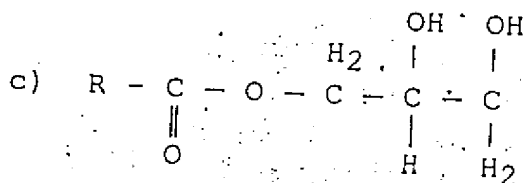
3,397,176 等，以提及的方式併入本文。

此類縮水甘油酸酯可經由使羧酸之鹼性鹽與經鹵素取代之單環氧化物例如表鹵醇例如表氯醇(1至20莫耳過量)起反應而造成。將混合物在有形成縮水甘油酸酯加鹼性鹽和水之催化劑存在下加熱(50至150℃)。水和過量表鹵醇經由共沸蒸餾而移出，而鹽副產品例如NaCl則經由過濾及/或洗滌而除去。縮水甘油酸酯亦可經由在相似處理條件下，使羧酸直接與表氯醇起反應而造成。將在此反應期間所形成之氯化醇酯中間物隨後用一種鹼性物料處理例如，氫氧化鈉或鉀，此操作產生所需要之縮水甘油酸酯。副產品鹽類係由洗滌及/或過濾而移除。水係經由乾燥而除去。

研究此等反應顯示：在反應至不同之程度期間，產生數種較重之副產品，及添加顏色至主產物上之種屬，係包含在較重之副產品以內。較重之副產品包括在合成方法之不同階段縮水甘油酸酯產物及/或氯代醇酯中間物與未起反應之表氯醇，未起反應之單羧酸或鹽及/或水的反應產物，在下文中予以描述：



五、發明說明(2)



較重之副產品亦可包括起始所形成之化合物與縮水甘油酸酯產物和存在之其他種屬的另外反應產物。一般而言，此等或其他未經識別之重質化合物之一或聯合體系以自8重量%至12重量%含量存在於縮水甘油酸酯反應產物中。

因為縮水甘油酸酯是熱和化學反應性分子，所以此等副產品與縮水甘油酸酯之分離不容易實現。現已發現：標準常壓蒸餾技術會增加副產品之數量以及酯類之顏色程度。熟知：此顏色之增加係因存在於所欲產物中之縮水甘油酸酯官能度連同存在於副產品中之官能度於高溫下反應所造成，例如蒸餾期間所遇到者，因此形成另外之副產品，其與縮水甘油酸酯係不可分離者，且其於加熱時對於褪色作用極為敏感。

解決副產品存在此一問題之補救方法之一揭示於WO 97/44335中。

該專利申請案中，已清楚指出：在減少縮水甘油酸酯的起始或老化顏色方面，標準真空蒸餾無效且易於使顏色問題更壞。

該專利申請案中，建議蒸餾縮水甘油酸酯反應產物之方法，此方法使用薄膜，短程蒸餾裝置而產生輕質餾份，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明()

回收後，當依照ASTM(美國材料試驗學會)D1209予以量計時，在125°C下與空氣接觸歷20天儲存後，它顯示少於100之Pt-Co色值。

雖然該蒸餾方法提供支鏈飽和單羧酸之縮水甘油酸酯，顯示顯著減少之起始顏色及在儲存期間後改良之顏色穩定性，但是應了解：此種蒸餾方法可造成最終產物之甚大成本增加，因為所報導之純度增加僅係由拋棄大約8%進料以使獲得96%純產物及拋棄多達30%之進料以便獲得99%純產物而予實現。而且，該方法導致顯著產生氯化之廢物自環境觀點而言，大為不利。

應了解者：仍須要改良式製造支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之方法，此方法可導致目標產物的純度及/或顏色性能而且以較低之成本。

因此，本發明的一個目的在提供製造支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之方法，具有改良之起始顏色，熱穩定性和顏色穩定性及/或較高之純度，它必須達到每產物單元，降低成本。

由於廣泛研究和實驗之結果，出人意料以外，發現此種方法。

因此之故，本發明係關於 α -支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之製法，包括

- (a) 在自30至110範圍內之溫度下(較佳自65至95°C)，在自0.5至2.5小時範圍內之一段時間，視情況，於有水和與水可溶混之溶劑及較佳作為溶劑之一種含水烷醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明(5)

存在下，及於催化劑存在下(其數量為單羧酸莫耳數量的至多45莫耳%，而較佳係至多20%且更佳係至多10%)使 α -支鏈單羧酸與2-20莫耳過量(較佳係3-20莫耳過量)之一種鹵素取代之單環氧化物例如表鹵醇(例如表氯醇)起反應，

- (b) 添加另外之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽直至達到關於單羧酸自0.9:1至1.2:1範圍內之總莫耳比率，(較佳自0.95:1至1.10:1)及在自0至80°C之溫度(較佳自20至70°C)下起反應，
- (c) 蒸餾所獲得之反應混合物而移除過量經鹵素取代之單環氧化物和溶劑及所形成之水，及
- (d) 移除鹼金屬鹵化物鹽，例如經由在視情況使用濃縮之鹼金屬氫氧化物水溶液處理殘留產物後，用水洗滌所獲得之縮水甘油酸酯，為的是完全脫鹵化氫(以脫氯化氫較佳)。

應了解：除去例如經由蒸餾或用水吸收劑處理外，可將步驟(d)中所獲得之縮水甘油酸酯乾燥。

根據本發明之方法可以分批方法或以連續方法進行。該方法較佳使用飽和之 α -支鏈單羧酸。

步驟(a)中之較佳反應時間係在自0.9至1.5小時之範圍內。

步驟(a)中所使用之催化劑可選自下列：鹼金屬氫氧化物，鹼金屬碳酸鹽，鹼土金屬氫氧化物，式 $X^{n+}(OR^-)_n$ 之鹼金屬或鹼土金屬烷醇鹽其中X代表鹼金屬或鹼土金屬離

五、發明說明⁽⁶⁾)

子而R代表C₁-C₁₂烷基，n代表金屬離子之價數，或

銨鹽且尤其是氫氧化物或式R₁R₂R₃R₄N⁺Y⁻之鹵化物，其中R₁，R₂與R₃相互獨立可代表具有1至16個碳原子之烷基，其視情況可以一個或多個羥基予以取代而其中R₄係代表具有1至16個碳原子之烷基，苯基或苄基，其中Y代表羥基或鹵素。

步驟(a)之另外適當組之鹼性催化劑係經由式R₅R₆R₇R₈P⁺Z⁻之磷鹵化物予以形成，其中R₅，R₆，R₇與R₈相互獨立可代表單價烴類基團。R₅，R₆與R₇較佳是烷基，環烷基，芳基，芳烷基，具有至多25C原子而更佳具有至多18C原子例如苯基，丁基，辛基，月桂基，十六烷基或環己基。R₈較佳是具有1至10C-原子(更佳具有1至4C-原子)之烷基而其中Z是一種鹵素例如氯，溴或碘。

具有1至6個碳原子之鹼金屬氫氧化物和鹼金屬烷醇鹽作為步驟(a)中之催化劑最佳。

經使用於步驟(a)中之鹼金屬氫氧化物可選自氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鋰，氫氧化銣和氫氧化銻。其中以氫氧化鈉或鉀較佳。應了解：僅必須使用相當強且水溶性金屬氫氧化物或金屬烷醇鹽在步驟(b)中，而較弱，較不溶於水之金屬氫氧化物或碳酸鹽則不合宜。

應了解：步驟(b)中所指定之莫耳比率係由添加鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽在步驟(a)與(b)上予以構成。

關於步驟(c)中所使用之術語"蒸餾"意指：自起始所獲得之反應混合物中移出輕質餾份(該項技藝中稱為"拔頂")。

五、發明說明 (7)

另外，根據本發明的較佳具體實施例，可將步驟(a)中所形成之鹽水，在進入步驟(b)前，完全或部份移出。

經使用於步驟(b)與(d)中之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽較佳係選自氫氧化鈉，具有1至6個碳原子之烷醇鈉例如異丙醇化鈉，氫氧化鋰或烷醇鋰。最佳係使用氫氧化鈉或具有1至6個碳原子之烷醇鈉。

關於步驟(b)，較佳使用氫氧化鈉在濃度為15至60重量%的水溶液中而以20至50重量%者更佳。

應了解：根據本發明之方法，在步驟(d)中之洗滌後，若需要可實行乾燥步驟。

通常當自技術級的商業上可供應之 α -支鏈單羧酸異構體的組合物，例如新癸酸，2-乙基己酸或VERSATIC9或10或13酸(VERSATIC是註冊商標)開始作為出發原料時，產生支鏈單羧酸的縮水甘油酸酯混合物。

較佳使用具有9至11個碳原子之VERSATIC酸作為出發原料。

應了解：根據本發明方法之更較佳具體實施例，步驟(d)將儘可能無水而進行，即：使用高濃度之氫氧化鈉溶液例如高達55重量%。

出人意料以外，現已發現：本發明之方法可提供支鏈單羧酸的極純縮水甘油酸酯，即：顯示較重之副產品含量少於6重量%。而較佳少於5重量%，更佳係少於4重量%，它顯示所需要之減少起始顏色，在儲存期間後改良之顏色穩定性且它不須經由蒸餾而尾餾以便純化，同時該方法可能

五、發明說明⁽⁸⁾)

具有另外特徵即：關於所需要之縮水甘油酸酯，經鹵素取代之環氧化物的極高轉化率和選擇性。

更特別，經由精於該項技藝之人士所不能預期有：鹼存在於步驟(b)和(d)中並不顯著水解存在之，剛形成之縮水甘油酸酯。

應了解：較佳使用一種烷醇其能將充分數量的鹼溶解入有機相中，而在另一方面，將步驟(a)之反應混合物中的總水含量保持在4至13莫耳/莫耳酸之範圍內。

關於術語"烷醇"，如遍及本說明書中所使用者意指單烷醇以及多烷醇例如二醇類。

現已發現：以異丙醇最佳。

本發明的方法更佳自含有5至13個碳原子之VERSATIC酸出發而進行，最佳含有9至11個碳原子。

現已發現：步驟(d)中之水含量應儘可能的低以避免水解所形成之縮水甘油酸酯。較佳使用高濃度之鹼金屬氫氧化物水溶液在步驟(d)中。

爲了相同原因，應將在步驟(b)後，可水解之氯含量保持最少(<2500毫克/仟克)。可將太高含量經由所熟知方法減少例如增加所使用之鹼的數量或經由降低步驟(b)中之反應溫度。

下列實例和比較性實例是本發明之舉例說明，然而，並非限制其範圍爲此具體實施例。

實例 1

將下列各化合物作爲進料置入一具2升反應器中，此反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明⁹)

器配置有機械攪拌器，加熱夾套和連接至蒸餾柱上之回流設備：

VERSATIC-10酸	330.0克	(1.92莫耳)
表氯醇	709.4克	(7.67莫耳)
異丙醇	551.3克	(9.17莫耳)
水	275.5克	(15.31莫耳)

將混合物加熱至56°C，其後，加進50重量%NaOH水溶液，因此使於20分鐘以內，添加31.6克之NaOH(0.39莫耳)。

在45分鐘期間將溫度增加至84°C及將反應混合物保持在此溫度下歷15分鐘。隨後，於5分鐘以內，將反應混合物冷卻至50°C。在此溫度下，於5分鐘內發生相分離，其後，引出170.8克之底層。隨後於20分鐘以內，加進255.7克，24重量%NaOH水溶液(1.53莫耳)，同時保持溫度在50°C。

在加進鹼後，將混合物在50°C下攪拌歷40分鐘。

其後，將反應產物分離成為水相和有機相(382.8克之水相及1613.8克之有機相)。

蒸餾有機相直至100毫巴和110°C之終點條件，隨後將殘渣藉蒸氣蒸餾(終點條件120°C，40毫巴)使它不含ECH。其餘者(449克)含有約10克/仟克，可水解之氯。將此經由在55°C下，添加15.0克，50重量%NaOH水溶液予以轉化(即，1.5莫耳之NaOH/莫耳，可水解之氯)。

五、發明說明 (10)

將此混合物在 55°C 下攪拌歷 60 分鐘。在 60 分鐘後，添加 101.1 克之水，在 10 分鐘後發生相分離。

在 1 小時沉降後，引出 120.5 克之水層。

隨後，實行使用 101.2 克之水重新洗滌。繼續攪拌歷 10 分鐘及在沉降歷 10 分鐘後，引出 102.3 克之水。

隨後使用水蒸氣將有機相 (435.5 克) 汽提及予以乾燥 (終點條件 120°C，40 毫巴)。

隨後將具有高純度之 420 克 VERSATIC 酸之縮水甘油酸酯 (CARDURA E10) 引出 (VERSATIC 和 CARDURA 都是註冊商標)：EGC：4210 毫莫耳/仟克，純度 = 96.2%h

可水解之氣：264 毫克/仟克

總氣：776 毫克/仟克

顏色：18 Pt/Co (根據 ASTM (美國材料試驗學會) D1209)。

實例 2-15 及比較性實例 a-d

除去在步驟 (a) 和 (b) 中進行變更如所示以外，在實例 2-5 中重複實例 1 的程序。

除去在步驟 (a) 中進行變更 (並使用異丙醇作為溶劑) 以外，在實例 6-11 中，重複實例 1 的程序。

除去在步驟 (b) 中進行變更，變更催化劑以外，在實例 12-13 中重複實例 1 之程序。

在實例 14 中，當與實例 1 比較時，改變步驟 (a) 與 (b)。

在實例 15 中，當與實例 1 比較時，改變所有步驟 (a)-(d)。

實例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

將下列各化合物作為步驟a之進料置入一具250毫升反應器中，此反應器配置有機械攪拌器，加熱夾套和經連接至蒸餾柱之回流設備：

	毫升	克
VERSATIC 10酸：	0.25	43.1
表氯醇(ECH)：	1	92.5
異丙醇	1.25	75
水	2.02	36.5
水中，50% NaOH：	0.05	4.1

將最先四種組份之混合物加熱至75℃，其後，加進NaOH溶液。保持溫度在75℃下歷80分鐘及隨後在5分鐘內，將反應混合物冷卻至50℃，在此溫度下，發生相分離，其後引出底部水相。隨後(步驟b)，添加0.2莫耳之NaOH和1.367莫耳之水。在此項鹼加進後，將混合物在50℃下劇烈攪拌歷60分鐘。其後，停止攪拌及將反應產物分離成為水相和有機相。蒸餾有機相直至達到100毫巴與95℃之條件。然後在20分鐘內：dose 20毫升之水至含有底部殘渣之縮水甘油酸酯中同時保持壓力與溫度在其水準。然後將殘渣保持在此等條件下歷10分鐘，最後將它引出並分析。結果稍後陳述：

實例3

除去將異丙醇經由75克甲基珀利醇(proxitol)代替以外，重複實例2之程序。

五、發明說明 (12)

實例4

除去將異丙醇經由75克之丙酮代替及步驟(b)係在70℃下於95分鐘內實施以外，重複實例2之程序。

實例5

除去將異丙醇經由75克之乙醇代替及步驟(b)係在70℃下於95分鐘內實施外，重複實例2之程序。

比較性實例a

除去不使用異丙醇或其他溶劑以外，重複實例2之程序。

比較性實例b

除去異丙醇經由75克，甲苯所代替以外，重複實例2之程序。

	實例2 (IPA)	實例3 (MPT)	實例4 (丙酮)	實例5 (乙醇)	比較性實例a (無溶劑)	比較性實例b (甲苯)
可水解之氯	9031	9101	28805	9050	52783	64877
環氧基含量 mmol/kg	4177	4152	3543	4127	2732	2221
EGC校正之輕 質餾份(ECH) mmol/kg	4037	4032	3333	4069	2675	2184
以所使用之酸 為基準之產量 (%)	92	91	76	93	61	50

實例6

將下列各化合物作為步驟a之進料置入一具250毫升反應器中，此反應器配置有機械攪拌器，加熱夾套和經連接至

五、發明說明 (13)

蒸餾柱之回流設備：

	毫升	克
VERSATIC 10酸：	0.25	43.1
表氯醇(ECH)：	1	92.5
異丙醇	1.25	75
水	2.02	36.5
水中，50% NaOH：	0.05	4.1

將前四種組份之混合物加熱至75°C，其後加進NaOH溶液並保持溫度在75°C。起始VERSATIC 10酸濃度是約1000毫莫耳/仟克。反應速率經由VERSATIC 10和VERSATATE 10酸之鈉鹽的酸鹼滴定予以監控。在1.5小時後，其餘數量的VERSATATE 10酸鈉鹽列入下文中。

實例7

除去0.05莫耳NaOH經由0.1莫耳之KOH所代替外，重複實例6之程序。

實例8

除去0.05莫耳NaOH經由0.05當量Ca(OH)₂所代替外，重複實例6之程序。

實例9

除去0.05莫耳NaOH經由0.005莫耳，氯化四甲銨所代替外，重複實例6之程序。

實例10

除去0.05莫耳NaOH經由0.005莫耳，乙基三苯基碘化鎘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

所代替外，重複實例6之程序。

實例11

除去0.05莫耳NaOH經由0.05當量碳酸鈉所代替外，重複實例6之程序。

在1.5小時後，未經轉化之種屬	實例6 NaOH	實例7 KOH	實例8 Ca(OH) ₂	實例9 TeMAC	實例10 ETPPI	實例11 Na ₂ CO ₃
VERSATIC 10 (毫莫耳/仟克)	7	<2	680	610	680	<2
所形成之 VERSATATE酸 之鹽(毫莫耳/仟克)	12	7	94	12	19	65

實例12

製備兩批(步驟a)如下：

將下列各化合物作為步驟a之進料置入一具250毫升反應器中，此反應器配置有機械攪拌器，加熱夾套和經連接至蒸餾柱之回流設備：

	毫升	克
VERSATIC 10酸：	0.25	43.1
表氯醇(ECH)：	1.00	92.5
異丙醇	1.25	75
水	2.02	38.5
水中，50% NaOH：	0.05	4.1

將前四種組份之混合物加熱至75℃，其後加進NaOH溶

五、發明說明 (15)

液。將溫度保持在 75°C 歷 80 分鐘，隨後於 5 分鐘內，將反應混合物冷卻至 50°C。在此溫度下，相分離發生，其後引出底部水相。然後將兩批的有機相混合而產 459.6 克混合物 HC。

隨後，(步驟 b) 在上述之反應器中，將 76.6 克之 HC 混合物加熱至 50°C，添加 0.067 莫耳之 NaOH 和 8 克之水。在此次加進後，將混合物在 50°C 下劇烈攪拌歷 60 分鐘。其後，停止攪拌，將反應產物分離成為水相和有機相。除去水相並蒸餾有機相直至達到 100 毫巴和 95°C 之條件。然後在 20 分鐘內將 10 毫升之水加進含有縮水甘油酸酯之底部殘渣中同時保持壓力和溫度在其水準上。然後將殘渣保持在此等條件下歷 10 分鐘，最後引出並分析。

實例 13

除去使用 0.067 當量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 代替 NaOH 以外，重複實例 12 之程序。

比較性實例 c

除去使用 0.067 當量 Na_2CO_3 代替 NaOH 以外，重複實例 12 之程序。

	實例 12 NaOH	實例 13 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	比較性實例 c Na_2CO_3
可水解之氯 mg/kg	11621	54128	102390
環氧基團含量 mmol/kg	4010	2478	1612
EGC 校正之輕質餾份 (ECH) mmol/kg	3958	2476	1586
以酸進料為基準之產量	90	56	36

五、發明說明 (16)

比較性實例 d

除去 VERSATIC 酸 10 經由 0.25 莫耳，正-癸酸所代替外，重複實例 2 之程序。另外，步驟 b 之溫度是 0°C (在 2.5 小時期間)接著在室溫下 18 小時。

實例 14

除去 VERSATIC 酸 10 經由 0.25 莫耳之 2-乙基-己酸所代替外，重複實例 2 之程序。步驟 b 之溫度是 0°C (在 2.5 小時期間)接著在室溫下 18 小時。另外，蒸餾有機相直至達到 120 毫巴與 95°C 之條件。然後在 30 分鐘內，加進 40 毫升之水至含有縮水甘油酸酯之底部殘渣中同時保持壓力與溫度在其水準上。

	實例2 VERSATIC 10	比較性實例d 正癸酸	實例14 2-乙基己酸
可水解之氣 mg/kg	9031		5130
環氧基團含量mmol/kg	4177		4762
EGC校正之輕質餾份(ECH) mmol/kg	4037	approx. 3500	4701
以酸進料為基準之產量	92	approx. 80	94

實例 15

將下列比例之進料，置入一具反應器中，此反應器配置有機械攪拌器，經連接至蒸餾柱之加熱與回流設備：

五、發明說明 (17)

	莫耳
VERSATIC 10 酸 :	1
表氯醇(ECH) :	4.04
異丙醇 :	3.65
縮水甘油 *	0.049
異丙基縮水甘油基醚 *	0.063
水	9.93
NaOH(水中, 50%)	1.016

(*縮水甘油和異丙醇縮水甘油醚是副產品，可將它循環在該過程的最後循環液流中)。

將最先六種組份之混合物加熱至42°C，其後於20分鐘內加進20%，NaOH溶液(步驟a)並於120分鐘內，將反應溫度增至76°C。

隨後，將反應混合物冷卻至50°C及在2小時內，添加其餘之NaOH(步驟b)。在此項鹼加進後，將混合物保持在50°C歷35分鐘。其後，停止攪拌，將反應產物分離成為水相及有機相。

然後將有機相蒸餾直至達到100毫巴和114°C之條件而移出異丙醇和部份的混合物中ECH。接著此係水蒸氣汽提步驟及氮汽提而移除其餘之ECH和水。(經包含在後者餾出物液流中之縮水甘油醇經由相分離而移出，然後將餾出物有機液流循環供下一分批用)。

然後在54°C下，使用0.075莫耳，NaOH/莫耳，VERSATIC 10進料，實施所謂之脫氯化氫後步驟而反應時

五、發明說明 (18)

間是60分鐘。接著此(操作)是用水2洗滌步驟及首先用水，然後用氮之蒸餾步驟。

將最終產物的性質與商業上可供應之縮水甘油酸酯相比較：

	實例15	先前技藝 CARDURA E 10	先前技藝 GLYDEXX N 10
EGC (mmol/kg)	4225	3940	3955
二酯* 含量(%)	0.94	2.8	5.3
顏色(Pt/Co, ASTM 1209)	29.1	51	25.1
在125°C**下，20天後 之顏色	463	1290	1121

*二酸係縮水甘油酸酯與其酸之加合物。

**樣品係在具有空氣之半滿之玻璃瓶中而顏色以正規間隔予以監測。GLYDEXX是註冊商標。

實例16與17

將根據實例15所製備之縮水甘油酸酯的樣品(下文中稱為CARDURA E10P)與商業上CARDURA E10比較：

A.以CARDURA E10(為基之)與丙烯酸之加合物(ACE-加合物)及與甲基丙烯酸的加合物為(MACE加合物)。

CARDURA與丙烯酸之加合物(ACE-加合物)及與甲基丙烯酸之加合物(MACE-加合物)是丙烯酸單體，可使用彼等來調配羥基官能之(甲基)丙烯酸聚合物。與CARDURA E10相比較，為了補償CARDURA E10P之較高環氧基團含量，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

增加(甲基)丙烯酸的数量以維持等莫耳濃度使用 CARDURA E10P 減少反應時間及所產生之加合物的顏色。

製造程序

	使用 CARDURA E10 (以重量計份數)	使用 CARDURA E10P (以重量計份數)
起始反應器 進料		
CARDURA	250.00	250.00
丙烯酸	70.93	75.06
自由基抑制劑		
4-甲氧基酚	0.463	0.463
催化劑		
DABCO T9(0.07 wt%在 CARDURA上)	0.175	0.175

加合物之組成

	使用 CARDURA E10 (以重量計份數)	使用 CARDURA E10P (以重量計份數)
起始反應器 進料		
CARDURA	250.00	250.00
甲基丙烯酸	84.73	89.68
自由基抑制劑		
4-甲氧基酚	0.463	0.463
催化劑		
DABCO T9(0.07 wt%在 CARDURA上)	0.175	0.175

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

將等莫耳數量之CARDURA和(甲基)丙烯酸連同DABCO T9和4-甲氧基酚(以CARDURA重量所計算之185 ppm)加進反應器中。

該反應係在氣流下予以實施(爲了循環自由基抑制劑)。

將反應器進料在恆定攪拌下緩慢加熱至約80°C，於此情況，開始放熱反應，增加溫度至約100°C。

維持100°C之溫度，直至達到低於30毫克當量/仟克之環氧基團含量。將反應混合物冷卻至室溫。

ACE-加合物特性

	使用CARDURA E10	使用CARDURA E10P
反應時間[分]	94	76
顏色[Pt/Co]	158	42
黏度[mPa.s]	172	178
最後酸值[mg KOH/g]	3.5	3.5
最後環氧基團含量[meq/kg]	20.0	11.0
均聚物之Tg(DSC,中點,[°C])a)	0	0

MACE-加合物特性

	使用CARDURA E10	使用CARDURA E10P
反應時間[分]	240	175
顏色[Pt/Co]	235	37
黏度[mPa.s]	151	152
最後酸值[mg KOH/g]	6.6	5.4
最後環氧基團含量[meq/kg]	30.0	25.0
均聚物之Tg(DSC,中點,[°C])a)	28	28

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (21)

B. 使用 CARDURA E10P 在中間固體粒子丙烯酸系聚合物中以便自動化再整理透明塗層。

製造程序

丙烯酸系聚合物 CARDURA 之組成

	使用 CARDURA E10 (以重量計份數)	使用 CARDURA E10P (以重量計份數)
起始反應器進料		
CARDURA	164.40	164.40
二甲苯	147.84	147.84
單體混合物		
丙烯酸	46.64	49.36
丙烯酸丁酯	51.54	48.82
甲基丙烯酸羥丙酯	-	-
甲基丙烯酸羥乙酯	27.20	27.20
苯乙烯	177.41	177.41
甲基丙烯酸甲酯	124.19	124.19
引發劑		
二-第三丁基化過氧	8.87	8.87
後添加之		
二-第三丁基化過氧	5.91	5.91
溶劑(稀釋至約60%固體粒子)		
乙酸丁酯	246.00	246.00
總重	1000.00	1000.00

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

位

五、發明說明 (22)

將反應器用氮氣沖洗，將起始之反應器進料加熱至 140℃。

將包括引發劑之單體混合物在此溫度下於 4 小時內經由一具泵逐漸加至反應器中。

在 140℃ 下在 2 小時的另外期間，將附加之引發劑餵供入反應器中。

最後，將聚合物冷卻並使用乙酸丁酯稀釋至約 60% 之固體粒子含量。

聚合物之特性

	使用 CARDURA E10	使用 CARDURA E10P
聚合物性質		
羥基含量[% m/m]	2.46	2.57
重均分子量	17400	17000
Mw/Mn	2.18	2.28
最後酸值[mg KOH/g]	4.8	6.6
Tg[°C]	40	40
溶液性質		
黏度[mPa.s]	3275	3680
固體粒子含量[% m/m]	61.8	60.8
顏色[Pt/Co]	20.8	13.9

C. 使用 CARDURA E10P 在聚酯 LR-32 中

聚酯 LR-32，其具有高羥基含量在低溫 (<80℃) 下，與脂族或芳族聚異氰酸酯交聯。

五、發明說明 (23)

與 CARDURA E10 相比較，經使用於聚酯製備中之 CARDURA E10P 的數量略減。當使用 CARDURA E10P 時，爲了獲得恆定分子量和黏度，將少量(較小百分數)之間苯二酸經由苯甲酸代替作爲鏈調節劑。

當聚酯使用 CARDURA E10P 予以製備時，見到顏色之顯著減少。

製造程序

聚酯 LR-32 之組成

	使用 CARDURA E10 (以重量計份數)	使用 CARDURA E10P (以重量計份數)
一步方法		
間苯二酸	416.3	407.4
苯甲酸	---	8.9
三羥甲基丙烷	201.6	201.6
CARDURA	382.1	361.0
總量	1000.0	978.9

將三種成份加進反應器，其使用氮氣流沖洗過。添加以重量計 5 份之二甲苯。加熱反應器進料至 240°C。大約 150°C 下開始放熱，其將上昇溫度至 200°C 以上。

加熱反應器至 240°C 並維持此溫度直至獲得 6-8 毫克 KOH/克樹脂的酸值，這需要大概 3 小時。

停止反應，將樹脂用二甲苯稀釋至 65% 固體粒子含量。

聚酯 LR-32 特性

五、發明說明 (24)

	使用CARDURA E10	使用CARDURA E10P
溶液性質		
固體粒子含量[% m/m]	64.4	64.5
黏度[mPa.s]	2290	2330
顏色[Pt/Co]	53	25
樹脂性質(100%)		
酸值[mg KOH/g]	7.6	8.5
羥基值,理論,[eq/kg]	3.04	3.038
重均分子量	4060	3480
Mw/Mn	2.38	2.13

(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：

具支鏈羧酸之縮水甘油酸酯之製法

本發明係關於製造具支鏈羧酸之縮水甘油酸酯之方法，包括

- (a) 在自50至110°C範圍內之溫度下，在一段自0.8至2.5小時範圍內之時間內，於有水和一種作為溶劑之，與水可混溶之溶劑存在下，及催化劑存在下(其數量為單羧酸基團莫耳數量的至多45莫耳%，較佳至多30莫耳%)，使 α -支鏈單羧酸與2-20莫耳過量之一種鹵素取代之單環氧化物例如表鹵醇(例如表氯醇)起反應，
- (b) 添加另外之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽直至達到與單羧酸等莫耳數量及在自40至80°C之溫度下起反應，
- (c) 蒸餾所獲得之反應混合物而移除過量經鹵素取代之單環氧化物和溶劑及所形成之水，及

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR THE PREPARATION OF GLYCIDYLESTERS OF BRANCHED CARBOXYLIC ACIDS

A process for the manufacture of glycidylesters of branched monocarboxylic acids, comprising

- (a) the reaction of the α -branched monocarboxylic acid with a halo substituted monoxide such as an epihalohydrin (e.g. epichlorohydrin), in a 2-20 molar excess, in the presence of water and a water-miscible solvent as solvent, and in the presence of a catalyst, in an amount of at most 45 mol% of the molar amount of the monocarboxylic acid groups, and preferably at most 30 mol% at a temperature in the range of from 50 to 110, during a period in the range of from 0.8 to 2.5 hr,
- (b) addition of additional alkali metal hydroxide or alkali metal alkanolate up to about an equimolar

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

- (d) 移除鹼金屬鹵化物鹽，例如經由在視情況使用濃縮之鹼金屬氫氧化物水溶液處理殘留產物後，用水洗滌所獲得之縮水甘油酸酯，為的是完全脫鹵化氫(而以脫氯化氫較佳)。

(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:)

- amount as to the monocarboxylic acid and reaction at a temperature of from 40 to 80 °C,
- (c) distillation of the obtained reaction mixture to remove the excess halo substituted monoepoxide and the solvent and water formed, and
- (d) removal of the alkali metal halide salt, e.g. by washing the obtained glycidylester with water after optionally treating the residual product with an concentrated aqueous alkali metal hydroxide solution, in order to complete the dehydrohalogenation (and preferably a dehydrochlorination).

六、申請專利範圍

90. 2. 14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種製造具 α -支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之方法，包括
 - (a) 在自 30 至 110°C 範圍內之溫度下，在一段自 0.5 至 2.5 小時範圍內之時間內，於有水和與水可混溶之選自醇及酮之溶劑的存在下，及於數量為單羧酸莫耳數量的至多 45 莫耳%之一種鹼性催化劑存在下(選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬烷醇鹽、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽)，使 α -支鏈單羧酸與 2-20 莫耳過量之表鹵醇起反應，
 - (b) 添加另外之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽直至達到關於單羧酸基團自 0.90 : 1 至 1.20 : 1 範圍內之莫耳比率以及在自 0 至 80°C 溫度下起反應，
 - (c) 蒸餾所獲得之反應混合物而移除過量經鹵素取代之單環氧化物和溶劑及所形成之水，及
 - (d) 用水洗滌所獲得之縮水甘油酸酯以移除鹼金屬鹵化物鹽，使完全脫鹵化氫。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於步驟(d)係在使用濃縮之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽水溶液處理得自步驟(c)之產物後進行。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，包括
 - (a) 在自 50 至 100°C 範圍內之溫度下，在自 0.8 至 2.5 小時範圍內之一段時間期間，於作為溶劑之醇或酮及水存在下，及一種數量為單羧酸莫耳數量的至多 30 莫耳%之鹼性催化劑存在下，使 α -支鏈單羧酸與 2-20 莫耳過量之表氯醇起反應，

六、申請專利範圍

- (b) 添加額外之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽直至對單羧酸莫耳數量為0.95:1至1.10:1之範圍內，以及在自20至80°C溫度下起反應，
- (c) 蒸餾所獲得之反應混合物而移除過量經鹵素取代之單環氧化物及溶劑和所形成之水，及
- (d) 用水洗滌所獲得之縮水甘油酸酯以移除鹼金屬鹵化物鹽，使完全脫氯化氫。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其特徵在於步驟(d)係在使用濃縮之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽水溶液處理得自步驟(c)之產物後進行。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵在於鹼性催化劑是氫氧化鈉或氫氧化鉀。
6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵在於使用氫氧化鈉或具有自1至6個碳原子之烷醇鈉於步驟(b)中。
7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵在於步驟(a)之反應係在自65至95°C範圍內之溫度下，於0.9至1.5小時範圍內之一段期間進行。
8. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵在於反應步驟(b)係在自20至70°C之溫度下進行。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於與水可混溶之溶劑是異丙醇。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於步驟(a)的反應混合物中之總水含量係保持在4至13莫耳/莫耳之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

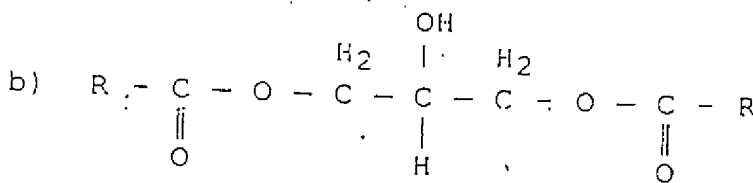
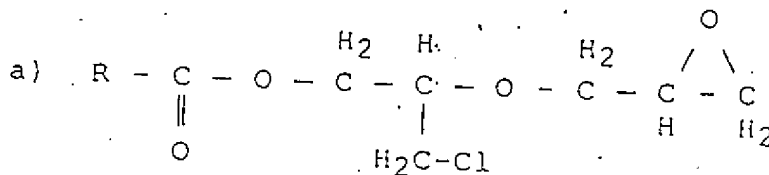
B7 修正
90. 2. 14 訂充

五、發明說明(2)

3,397,176 等，以提及的方式併入本文。

此類縮水甘油酸酯可經由使羧酸之鹼性鹽與經鹵素取代之單環氧化物例如表鹵醇例如表氯醇(1至20莫耳過量)起反應而造成。將混合物在有形成縮水甘油酸酯加鹼性鹽和水之催化劑存在下加熱(50至150℃)。水和過量表鹵醇經由共沸蒸餾而移出，而鹽副產品例如NaCl則經由過濾及/或洗滌而除去。縮水甘油酸酯亦可經由在相似處理條件下，使羧酸直接與表氯醇起反應而造成。將在此反應期間所形成之氯化醇酯中間物隨後用一種鹼性物料處理例如，氫氧化鈉或鉀，此操作產生所需要之縮水甘油酸酯。副產品鹽類係由洗滌及/或過濾而移除。水係經由乾燥而除去。

研究此等反應顯示：在反應至不同之程度期間，產生數種較重之副產品，及添加顏色至主產物上之種屬，係包含在較重之副產品以內。較重之副產品包括在合成方法之不同階段縮水甘油酸酯產物及/或氯代醇酯中間物與未起反應之表氯醇，未起反應之單羧酸或鹽及/或水的反應產物，在下文中予以描述：



六、申請專利範圍

90. 2. 14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種製造具 α -支鏈單羧酸之縮水甘油酸酯之方法，包括
 - (a) 在自 30 至 110°C 範圍內之溫度下，在一段自 0.5 至 2.5 小時範圍內之時間內，於有水和與水可混溶之選自醇及酮之溶劑的存在下，及於數量為單羧酸莫耳數量的至多 45 莫耳%之一種鹼性催化劑存在下(選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬烷醇鹽、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽)，使 α -支鏈單羧酸與 2-20 莫耳過量之表鹵醇起反應，
 - (b) 添加另外之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽直至達到關於單羧酸基團自 0.90 : 1 至 1.20 : 1 範圍內之莫耳比率以及在自 0 至 80°C 溫度下起反應，
 - (c) 蒸餾所獲得之反應混合物而移除過量經鹵素取代之單環氧化物和溶劑及所形成之水，及
 - (d) 用水洗滌所獲得之縮水甘油酸酯以移除鹼金屬鹵化物鹽，使完全脫鹵化氫。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於步驟(d)係在使用濃縮之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷醇鹽水溶液處理得自步驟(c)之產物後進行。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，包括
 - (a) 在自 50 至 100°C 範圍內之溫度下，在自 0.8 至 2.5 小時範圍內之一段時間期間，於作為溶劑之醇或酮及水存在下，及一種數量為單羧酸莫耳數量的至多 30 莫耳%之鹼性催化劑存在下，使 α -支鏈單羧酸與 2-20 莫耳過量之表氯醇起反應，