(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-515861
(P2008-515861A)
(43)公表日　平成20年5月15日(2008.5.15)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07C 67/03	(2006.01)	C07C 67/03		4H006
C07C 69/653	(2006.01)	C07C 69/653		4H039
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

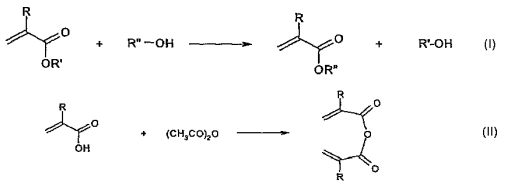
(21)出願番号　特願2007-535201 (P2007-535201)
(86)(22)出願日　平成17年10月11日 (2005.10.11)
(85)翻訳文提出日　平成19年4月10日 (2007.4.10)
(86)国際出願番号　PCT/FR2005/002508
(87)国際公開番号　WO2006/040470
(87)国際公開日　平成18年4月20日 (2006.4.20)
(31)優先権主張番号　0410734
(32)優先日　平成16年10月12日 (2004.10.12)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(71)出願人　591004685
アルケマ　フランス
フランス国コロンブ、リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(72)発明者　リオンデル，アラン
フランス国，エフ－５７６００　フォルバッハ，リュ　ナシオナル，７４

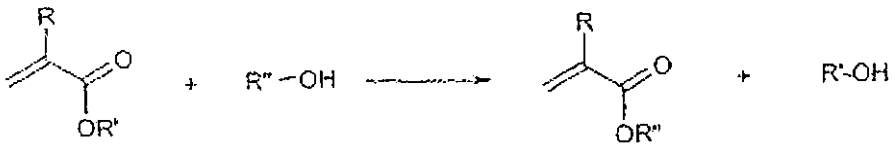
最終頁に続く

(54)【発明の名称】（メタ）アクリル酸エステル又は無水物を製造する方法

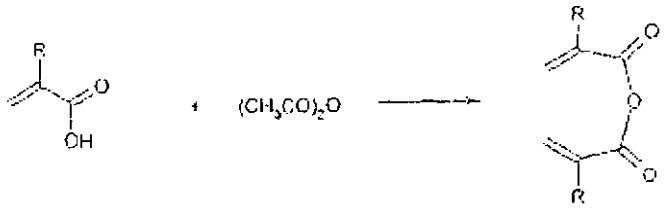
(57)【要約】
本発明は、式（Ｉ）〔ここで、ＲはＨ又はＭｅであり、そしてＲ′はアルキルでありそしてＲ″はアルキル、又はジアルキルアミノ（そのアルキルは窒素原子と共に５又は６員の複素環（１個又は数個のアルキル置換基、ＯＨ又は＝Ｏを担持することが可能）を形成し得る）により置換されたエチルであり、あるいはＲ′はＨでありそしてＲ″はアルキルであり、アルコールＲ″－ＯＨは第１級又は第２級である〕又は式（ＩＩ）〔ここで、ＲはＨ又はＭｅである〕での好ましくは少なくとも１種の触媒の存在下で遂行するところの、アクリル酸から（メタ）アクリル酸エステル又は無水物を製造する方法であって、反応に関与するべき反応剤の前脱水のために意図された第１反応器Ｒ１を備えた反応器Ｒ２において一定の平衡変位でもって反応を遂行する方法に関する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
図式
【化１】



〔ここで、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、そしてＲ′は１から４個の炭素原子を含有する線状又は分枝状アルキル基を表しそしてＲ″は４から４０個の炭素原子を含有する線状若しくは分枝状アルキル基、又はジアルキルアミノ基（そのアルキル部分は線状又は分枝状でありそして１から４個の炭素原子を含有し、あるいはそれらが結合されている窒素原子と共に５又は６員の飽和、不飽和又は部分不飽和複素環を形成し、しかも該複素環は更にアルキル（Ｃ１からＣ４）、ヒドロキシ又はオキソから選ばれた１個又はそれ以上の置換基を担持することができる）により置換されたエチル基を表し、あるいはＲ′は水素原子を表しそしてＲ″は４から８個の炭素原子を含有する線状又は分枝状アルキル基であり、アルコールＲ″－ＯＨは第１級又は第２級アルコールであると理解される〕
に従って又は図式
【化２】



〔ここで、Ｒは水素原子又はメチル基を表す〕
に従って、好ましくは少なくとも１種の触媒の存在下で操作して、エステル交換による又はアクリル酸からエステル化のどちらかによる（メタ）アクリル酸エステル又は無水物の製造方法であって、反応に関与することになっている反応剤の前脱水のために意図された第１反応器Ｒ１を備えた連続平衡移動反応器Ｒ２において反応を行う方法。
【請求項２】
反応がエステル交換反応である場合触媒はテトラアルキルチタネートから選ばれ、反応がエステル化反応である場合触媒は酸から選ばれ、そしてそれが（メタ）アクリル酸無水物の製造に関する場合触媒の導入は必須でないと判明し得又は触媒は少なくとも１個のカルボキシル官能基を有するアニオン性有機化合物の金属塩から選ばれる、請求項１に記載の（メタ）アクリル酸エステル又は無水物の製造方法。
【請求項３】
テトラアルキルチタネートを含む少なくとも１種の触媒の存在下でジメチルアミノエタノールによるエチルアクリレートの連続エステル交換によりジメチルアミノエチルアクリレートを製造する方法であって、反応に関与することになっている反応剤の前脱水のために意図された第１反応器Ｒ１を備えた連続平衡移動反応器Ｒ２において反応を行う方法。
【請求項４】
反応器Ｒ２が、水平の邪魔板－格子管状交換器を含む栓流反応器型の反応器である、請

求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
反応器Ｒ２が、直列の３から１５個の反応器を形成するところの上部に設置された２から１４枚の邪魔板を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
反応器Ｒ２が、９つの区分室を形成するところの上部に設置された８枚の邪魔板を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
粗製反応混合物を反応器Ｒ２の最後の区分室のレベルにおける重力により抜き取る、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
ガス状の生成物又は副生成物の抜取りのための装置が、各区分室の上部に設置されている、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
エチルアクリレートとエタノールとの間で形成された共沸混合物の除去のためのシステムが、反応器Ｒ２の各区分室の上方レベルに配置されている、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
エステル交換である場合、用いられる触媒がエチルチタネートである、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
請求項１に記載の方法の実行のための装置であって、共沸混合物を除去するために意図された塔を備えた反応器（Ｒ１）、各区分室の上部に抜取りのための装置を備えた水平の邪魔板－格子管状反応器である反応器（Ｒ２）、並びに（Ｒ１）中への反応剤の導入のためのポンプ（Ｐ１）、反応器（Ｒ２）中への反応剤の導入のためのポンプ（Ｐ２）及び反応器（Ｒ２）中への触媒の導入のためのポンプ（Ｐ３）を含む装置。
【請求項１２】
請求項１に記載の方法を実行するために意図された反応器（Ｒ２）であって、それが水平の邪魔板－格子管状交換器を含む栓流反応器であり、しかも各区分室は単一の完全撹拌反応器になぞらえられ得そして各区分室はガス状の生成物又は副生成物を抜き取るための装置をその上部に含む反応器（Ｒ２）。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、連続平衡移動反応器において連続態様で、エステル交換により又は（メタ）アクリル酸からエステル化によりのどちらかにより、（メタ）アクリル酸エステル又は無水物を製造する方法に関する。
【０００２】
欧州特許第９６０８７７号明細書において、エステル交換触媒としてのテトラアルキルチタネートの存在下及び少なくとも１種の重合防止剤の存在下でのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートの連続製造が記載されている。反応は９０～１２０℃にて行われ、次いで粗製反応混合物は減圧下の第１蒸留塔に送られる。行われる蒸留は、期待エステル及び軽質生成物を含み且つ触媒を実質的に含まない流れを得ることを可能にする。この流れは減圧下の第２蒸留塔に送られ、しかして期待エステル、微量の軽質生成物及び重質副生成物並びに重合防止剤を含む別の流れが集められる。精留が減圧下の第３蒸留塔において行われ、しかして期待エステルが単離される。
【０００３】
仏国特許発明第２３８９０７０号明細書において、少なくとも１種のエステル交換触媒の存在下でのジメチルアミノエタノールとエチルアクリレートとの反応によるジメチルアミノエチルアクリレートの連続製造が記載されている。反応は、テトラアルキルチタネートの存在下で及び少なくとも１種の重合防止剤の存在下で行われる。反応は、数個の管状

栓流反応器（好ましくは、直列に置かれた）において行われる。形成された共沸エチルアクリレート－エタノール混合物は、反応中各ピストン反応器から連続的に抜き取られる。反応の滞留時間は、２から６時間である。しかしながら、多数の管状ピストン反応器の直列配置から成る設備は、装置の量の増加に故、工業的観点から限度がある。

【０００４】

独国特許発明第１０１２７９３８号明細書において、触媒の存在下での（メタ）アクリル酸アルキルエステルのエステル化によるそして反応帯域における反応混合物の滞留時間が１．５から３時間であるジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレートの製造が記載されている。

【０００５】

独国特許発明第１０１２７９３９号明細書において、触媒の存在下でのアルコールとのエステル交換による（メタ）アクリル酸エステルの製造が記載されている。アルコールは、特に、ジアルキルアミノエタノールであり得る。製造されたジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレートは、良好な純度を有する。

【０００６】

上記のことを熟考すると、（メタ）アクリル酸エステル又は無水物の製造のための反応の工業的実行は、１種若しくはそれ以上の触媒の使用、少なくとも１種の重合防止剤の存在、共沸混合物の形成及び／又は形成される数多くの副生成物（これらの物質はすべて一方では反応の異なる段階を妨害してはならず、そして他方では反応の平衡を移動するために及び該エステル又は期待生成物を単離するために分離されねばならない）の結果として簡単でない、ということが明らかである。更に、触媒の失活が防止されるのを確実にすることが不可欠である。今日まで、可逆反応の数多くの場合において、多管状反応器を用いることが普通であった。

【０００７】

しかしながら、このタイプの設備は、反応生成物又は副生成物の中間の抜取りを可能にしなかった。或る場合において、これは、得られた生成物と初期反応剤との間の寄生虫的反応に通じ得た。たとえば米国特許第５２１６１７９号明細書において、アクロレインは触媒媒質中において初期グリセロールと反応することが示されている。連続管状反応器は配管により構成され、しかして反応混合物は循環し、反応剤は反応器の入口から出口へ漸進的に生成物に転化され、そして濃度勾配が反応器の入口と出口の間に確立される。かくして、反応副生成物又は期待生成物さえのどちらかの中間の抜取りを行うことができることは、望ましくない反応が起こって収率の低下に通じ得る場合に特に有利である。

【０００８】

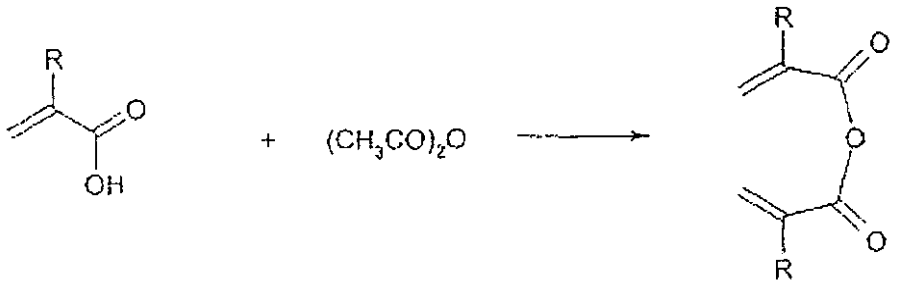
エステル交換により又は（メタ）アクリル酸からエステル化によりのどちらかにより（メタ）アクリル酸エステル又は無水物を製造する方法が、図式

【化１】



〔ここで、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、そしてＲ′は１から４個の炭素原子を含有する線状又は分枝状アルキル基を表しそしてＲ″は４から４０個の炭素原子を含有する線状若しくは分枝状アルキル基、又はジアルキルアミノ基（そのアルキル部分は線状又は分枝状でありそして１から４個の炭素原子を含有し、あるいはそれらが結合されている窒素原子と共に５又は６員の飽和、不飽和又は部分不飽和複素環を形成し、しかも該複素環は更にアルキル（Ｃ１からＣ４）、ヒドロキシ又はオキソから選ばれた１個又はそれ以上の

置換基を担持することができる）により置換されたエチル基を表し、あるいはＲ′は水素原子を表しそしてＲ″は４から８個の炭素原子を含有する線状又は分枝状アルキル基を表し、アルコールＲ″－ＯＨは第１級又は第２級アルコールであると理解される〕
に従って又は図式
【化２】



〔ここで、Ｒは水素原子又はメチル基を表す〕
に従って、好ましくは少なくとも１種の触媒の存在下で操作して、反応に関与することになっている反応剤の前脱水のために意図された第１反応器Ｒ１を備えた管状反応器Ｒ２において連続平衡移動でもって行われ得る、ということが今般見出されそしてこれが本発明の主題である。
【０００９】
（メタ）アクリル酸エステルを製造するための反応がエステル交換反応である場合、触媒は、有利には、テトラアルキルチタネートから選ばれる。（メタ）アクリル酸エステルを製造するための反応がエステル化反応である場合、触媒は、有利には、たとえば硫酸のような酸から選ばれる。
【００１０】
それが（メタ）アクリル酸無水物を製造することに関する場合、触媒の導入は必須でないと判明し得るが、それにもかかわらず、少なくとも１個のカルボキシル官能基を有するアニオン性有機化合物の金属塩（たとえばクロム、ジルコニウム、亜鉛、銅、ナトリウム又はカルシウムアセテート又はアセチルアセトネートのような）の存在下で操作することも可能である。
【００１１】
本発明によれば、エステル化若しくはエステル交換反応又は（メタ）アクリル酸無水物への転化の反応のような可逆反応の特に改善された結果が、水平の邪魔板－格子管状交換器を含む栓流反応器型の反応器Ｒ２であってしかも各区分室は単一の完全撹拌反応器になぞらえられ得そして各区分室はガス状の生成物又は副生成物を抜き取って平衡を移動することを可能にするための装置をその上部に含む反応器Ｒ２において操作することにより得られ得る、ということが示された。
【００１２】
或る場合において、反応器Ｒ２の区分室の上部におけるガス状生成物の抜取りはまた、反応剤と反応生成物の沸点が非常に異なっている可逆反応の場合において、反応生成物の抜取りに適用され得る、ということが理解される。
【００１３】
本発明によれば、各区分室の頂部において抜き取られた生成物は、それらが導入される蒸留塔において処理される。
【００１４】
更に、たとえばテトラアルキルチタネートのような用いられた触媒が反応剤中に含有された微量の水に極めて感受性であると判明しそしてこれらの条件下で失活される場合、本発明によれば、触媒の導入段階前に置かれた前脱水反応器Ｒ１を備えた管状反応器Ｒ２に

より構成された設備において行われる反応は、この欠点を克服することを可能にする、ということが示された。

【００１５】

この設備もまた本発明の範囲内に含まれる、ということが理解される。

【００１６】

本発明の好ましい態様によれば、それがエステル交換反応を伴う場合、用いられる触媒は、有利には、随意にすぐに使用できる溶液（ジメチルアミノエタノール（ＤＭＡＥ）中の商業用溶液のような）の形態の又は他のチタネート（イソプロピルチタネートのような）との混合物の形態の、エチルチタネートから選ばれる。すぐに使用できる触媒が用いられる場合、用いられる量は、ＤＭＡＥのモル当たり５×１０^{-4}と５×１０^{-3}モルの間でそして好ましくはＤＭＡＥのモル当たり５×１０^{-3}と２×１０^{-2}モルの間で変動する。

【００１７】

連続平衡移動反応器におけるエステル化、エステル交換又はアクリル酸無水物の製造の方法の実行は、（メタ）アクリル酸、アルコール及び／又は酢酸無水物反応剤のより良好な転化度並びに従って精製段階のための蒸留塔の低減寸法を得ることを可能にする。更に、本発明による方法は、反応器中における滞留時間を制限すること及びその結果として以前に知られた方法においてより小さい反応容積でもって操作することを可能にする。特に、滞留時間は、完全に撹拌される同じ寸法の反応器と比較して、２．５で割られ得る、ということが示された。

【００１８】

用いられる反応器は、図１に記載されている。図１において、Ｒ１は、（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリル酸とアルコール又は酢酸無水物との混合物がそれぞれ導入される反応器を表す。反応器Ｒ１は、軽質エステルと軽質アルコールとの間で形成された共沸混合物若しくは軽質エステルと水との間で形成された共沸混合物（エステル交換）又は重質アルコールと水との間で形成された共沸混合物（エステル化）又は酢酸（無水物の合成の場合）のいずれかを除去するために意図された塔を備えている。かくして、それは反応剤の完全脱水を行うことを可能にする。重合防止剤もまた、この反応器中に導入される。

【００１９】

Ｒ２は、反応混合物が反応器Ｒ１の出口から調整ポンプＰ２を経て送られるところの水平の邪魔板－格子管状反応器を表す。反応器Ｒ２はまた、調整ポンプＰ３を経て触媒を受け取る。反応器Ｒ２において、その上部における各邪魔板部分は、後続反応器と直列に置かれた個々の反応器になぞらえられ得る。有利には、この反応器は、直列の３から１５個の反応器に匹敵し得るように、上部に設置された２から１４枚の邪魔板を含み得る。一般に、８枚の邪魔板（それ故９つの区分室）を含む反応器Ｒ２が特に効率的である。各区分室の上方レベルにおいて、（メタ）アクリル酸エステルと軽質アルコールとの間で形成された共沸混合物、水／重質アルコール共沸混合物又は酢酸のような生成物又は副生成物の処理のための塔との連通のためのシステムが配置される。

【００２０】

反応器Ｒ１及びＲ２は、１００と１６０℃の間に含まれる温度に加熱される。好ましくは、１４０℃付近の温度に。かくして、反応器Ｒ２において、最初の反応器から最後の反応器へ、温度は８０と１３０℃の間で変動する。

【００２１】

Ｐ１、Ｐ２及びＰ３は、調整ポンプを表す。

【００２２】

ポンプＰ１は、反応剤を反応器Ｒ１中に導入すること及びそれらの導入の流速を調整することを可能にする。有利には、反応器Ｒ１は、その容量の１／２と１／１の間まで好ましくはその容量の３／４まで満たされる。

【００２３】

ポンプＰ２は、Ｒ１から反応器Ｒ２中への反応剤の導入を確実にすること及び反応器Ｒ

１のレベルをその容量の３／４に調整することを可能にする。

【００２４】

ポンプＰ３は、触媒を反応器Ｒ２中に導入することを可能にする。かくして、触媒は、微量の水が前もって除去されていなかったアクリル酸エステル及びアルコール反応剤と決して接触しない。

【００２５】

粗製反応混合物は、管状反応器Ｒ２の最後の区分室のレベルにおける重力により抜き取られ得る。それは通常の方法に従って精製され得る。

【００２６】

反応器Ｒ１、各区分室の上部に抜取りのための装置を備えた反応器Ｒ２及びポンプＰ１、Ｐ２、Ｐ３を含む装置もまた本発明の範囲内に含まれる、ということが理解される。反応器Ｒ２もまた本発明の範囲内に含まれる、ということが理解される。

【００２７】

反応は、設備がオンストリームにもたらされた後に行われる。滞留時間は、設備がオンストリームにもたらされた後に決定される。反応器Ｒ２中における滞留時間は３時間である。２回の滞留回数後、この装置は運転態勢にある。設備の運転を開始した後、有利には滞留時間の２又は３回の繰返しが行われる。有利には、運転は８００と１０１５ｍｂａｒの間そして好ましくは９００と１０００ｍｂａｒの間の減圧下で行われる。

【００２８】

本発明による方法は、容易に工業化されるという利点を有する。それは反応器中における滞留時間を制限すること及びその結果として以前に知られた方法においてより小さい反応容積でもって操作することを可能にする。特に、滞留時間は、完全に撹拌される同じ寸法の反応器と比較して、２．５で割られ得る、ということが示された。

【００２９】

最後に、連続平衡移動反応器における（メタ）アクリル酸エステルのエステル交換方法の実行は、たとえばジメチルアミノエタノールのようなアルコールである反応剤のより良好な転化度及び従って精製段階における蒸留塔の低減寸法を得ることを可能にする。より良好な選択度もまた得られる。

【００３０】

重合防止剤は、通常用いられる且つ本反応の分子を変化させない防止剤から選ばれ得る。特に、フェノチアジン（ＰＴＺ）、テトラメチル－４－ヒドロキシ－１－ピペリジニルオキシ（４－ＨＯ－ＴＥＭＰＯ）（エステル化又はエステル交換の場合において）、第３級ブチルカテコール、２－オルトジ第３級ブチルパラクレゾール（ＢＩＴ）、ヒドロキノンメチルエーテル（ＨＱＭＥ）、ヒドロキノン及び／又はそれらの混合物が用いられる。重合防止剤は、ポンプＰ１により、反応剤の混合物と共に反応器Ｒ１中に導入される。有利には、Ｒ１中に導入される反応装填量に対して１００から５０００ｐｐｍの重合防止剤が用いられる。

【００３１】

本発明の好ましい態様によれば、ジメチルアミノエタノールによるエチルアクリレートの連続エステル交換によりジメチルアミノエチルアクリレートのようなアクリル酸エステルを製造する方法は、反応に関与することになっている反応剤の前脱水のために及びエチルアクリレートと水との間で形成された共沸混合物の除去のために意図された第１反応器Ｒ１を備えた連続平衡移動反応器Ｒ２において、テトラアルキルチタネートのような少なくとも１種の触媒の存在下で操作することにより行われ得る。

【００３２】

図１における好ましい具体的態様によれば、次のとおりである。

【００３３】

Ｒ１は、エチルアクリレート（ＥＡ）とジメチルアミノエタノール（ＤＭＡＥ）の混合物が導入される反応器を表す。反応器Ｒ１は、エチルアクリレートと水との間で形成された共沸混合物並びにエチルアクリレートとエタノールとの間で形成された共沸混合物を除

去するために意図された塔を備えている。それはまた、反応剤の完全脱水を行うことを可能にする。重合防止剤もまた、この反応器中に導入される。

【００３４】

Ｒ２は、反応混合物が送られるところの水平の邪魔板－格子管状反応器を表す。各区分室は、蒸気相の除去のためのシステムをその上部に備えている。反応器Ｒ２とエチルアクリレート・エタノール共沸混合物の除去のための塔の間に、連通システムが配置される。該共沸混合物は、その場合に、蒸留塔中に好ましくは該塔の上方の中間で注入される。

【００３５】

反応器Ｒ１及びＲ２は、１００と１６０℃の間に含まれる温度に加熱される。好ましくは、１４０℃付近の温度に。かくして、反応器Ｒ２において、最初の反応器から最後の反応器へ、温度は８０と１３０℃の間で変動する。

【００３６】

Ｐ１、Ｐ２及びＰ３は、調整ポンプを表す。

【００３７】

触媒は、テトラアルキルチタネート（たとえば、ＤＭＡＥ中の溶液におけるテトラエチルチタネートのような）から選ばれる。

【００３８】

管状反応器Ｒ２の最後の区分室のレベルにおいて抜き取られた粗製反応混合物は、通常の方法に従って、特に欧州特許第９６０８７７号明細書に記載された方法に従って操作して精製され得る。

【００３９】

次の例は、本発明がいかに実施され得るかを示す。

【００４０】

実施例

次の例において、流速は、減圧９１ｋＰａ下で、反応器の９つの区分室について３時間の「滞留時間」に相当する。

【００４１】

５リットルタンク中に下記のものを順次に導入することにより、エチルアクリレート（ＥＡ）とジメチルアミノエタノール（ＤＭＡＥ）の溶液をモル比ＥＡ／ＤＭＡＥ＝１．５６にて作製し、そして２０１０ｐｐｍのフェノチアジン（ＰＴＺ）及び５０ｐｐｍの４－ＨＯ－ＴＥＭＰＯ（テトラメチル－４－ヒドロキシ－１－ピペリジニルオキシ）でもって安定化する。すなわち、

１５００ｇのＤＭＡＥ
２６２８ｇのＥＡ
８．３ｇのＰＴＺ
０．２１ｇの４－ＨＯ－ＴＥＭＰＯ

【００４２】

用いられる触媒を、前もって作製され且つすぐに使用できるジメチルアミノエタノール中の８０重量％エチルチタネートにおける商業用溶液の形態にて作製する。

【００４３】

それを２．８５ｇ／ｈの速度にて用いる。

【００４４】

真空ポンプ、冷却システム、反応器Ｒ１中への乾燥空気の通気、並びに１４０℃への反応器Ｒ１及びＲ２の加熱を働かす。ＥＡとＤＭＡＥの混合物（ＰＴＺ及び４－ＨＯ－ＴＥＭＰＯを含む）を反応器Ｒ１中に、ポンプＰ１により２７８ｇ／ｈの流速でもって導入する。Ｒ１が３／４満たされた（１００ｍｌ）時、Ｒ１からＲ２に供給する。反応器Ｒ１のレベルを加速ポンプＰ２（定常状態において６９４．５ｇ／ｈの流速）の存在により一定に維持する。

【００４５】

触媒の導入のためのポンプＰ３を、２．８５ｇ／ｈの流速でもって作動させる。

【００４６】
塔の頭部における温度がＥＡ／ＥｔＯＨ共沸混合物の沸騰温度に等しい時、塔は定常状態にあり（Ｔ＝７１℃）、そして抜取りが５対１の還流でもって行われ得る（留分Ｆ１）。設備をオンストリームにもたらした（６時間）後、９つの区分室の各々の上部においてＥＡ／ＥｔＯＨ共沸混合物を抜き取ることにより、反応を６時間の持続時間（「滞留時間」の２回の繰返し）行う。ＤＡＭＥＡ（ジメチルアミノエチルアクリレート）の選択度及び収率並びにＤＭＡＥの転化度を決定するために、粗製反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析する。
【００４７】
この試験中、６０６．５ｇの粗製反応混合物が回収され、そしてＥＡ／ＥｔＯＨ共沸混合物を含む合計１３４．５ｇの留分Ｆ１が回収された。
【００４８】
反応器Ｒ２において、温度は第１区分室における８５℃から最後の区分室における１２０℃へ変動した。
【００４９】
粗製反応混合物：
ＤＡＭＥＡ：　６０．３４％
ＥＡ：　２８．２４％
ＤＭＡＥ：　８．９％
ＥｔＯＨ：　２．５２％
すなわち、７６％のＤＡＭＥＡ収率及び８２％のＤＭＡＥ転化度、つまり９２．７％のＤＡＭＥＡ選択度。
【００５０】
比較例
操作を上記の実施例に記載された条件に厳密に従って、しかし反応器Ｒ１の導入なしに且つ１０００ｐｐｍの水を含有するＤＭＡＥでもって行う。
【００５１】
試験の終わりに、１５％の収率の低下が認められる。
【図面の簡単な説明】
【００５２】
【図１】図１は、用いられる反応器である。

【図１】

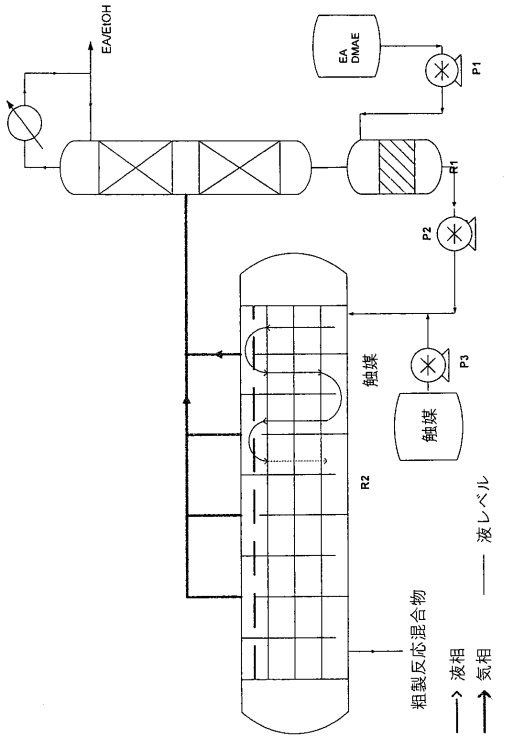


Figure 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/002508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C213/06 C07C213/10 C07C219/08 C07C57/04 C07C51/56
C07C69/54 C07C67/03 C07C67/08 B01J19/00 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 118 639 A (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 19 September 1984 (1984-09-19) page 3, line 31 - page 4, line 3 page 4, line 17 - line 32 page 10; claims; example 1	1-12
Y	FR 2 839 070 A (ATOFINA) 31 October 2003 (2003-10-31) cited in the application the whole document	1-12
Y	US 3 642 877 A (MADHUSUDAN D. JAYAWANT) 15 February 1972 (1972-02-15) column 1, line 54 - column 2, line 3 column 2, line 58 - column 3, line 19; claim 1	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 March 2006	10/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/002508

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	I.F.HALVERSTADT: "Hypotensors. 2-Ammonioalkyl 3-Ammonioalkanoate Salts" J.A.C.S., vol. 81, 1959, pages 3618-3628, XP002337659 page 3624, right-hand column, paragraph 4 page 3625; table IV Voir méthode A	1-12
A	WO 00/63118 A (MINERALS TECHNOLOGIES INC) 26 October 2000 (2000-10-26) page 2, paragraph 6 - page 3, paragraph 1 page 3, paragraphs 3,4 page 10, paragraph 6; claims; figures	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2005/002508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0118639 A	19-09-1984	AU 538829 B2	30-08-1984
		AU 2055383 A	03-05-1984
		CA 1225406 A1	11-08-1987
		DE 3370475 D1	30-04-1987
		JP 2009789 C	02-02-1996
		JP 7014895 B	22-02-1995
		JP 59098036 A	06-06-1984
		US 4543422 A	24-09-1985
		ZA 8307933 A	28-11-1984
FR 2839070 A	31-10-2003	AU 2003264876 A1	17-11-2003
		WO 03093218 A1	13-11-2003
US 3642877 A	15-02-1972	DE 1965308 A1	16-07-1970
		FR 2027225 A5	25-09-1970
		GB 1244576 A	02-09-1971
		NL 6919277 A	30-06-1970
WO 0063118 A	26-10-2000	AU 2819900 A	02-11-2000
		BR 9917260 A	08-01-2002
		CA 2367372 A1	26-10-2000
		CN 1348429 A	08-05-2002
		EP 1189840 A1	27-03-2002
		HK 1046525 A1	08-04-2005
		IL 145604 A	19-06-2005
		JP 2002542023 T	10-12-2002
		PL 365816 A1	10-01-2005
		RU 2232717 C2	20-07-2004
		SK 14142001 A3	10-09-2002
		US 2002176813 A1	28-11-2002
		US 6451268 B1	17-09-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/002508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
C07C213/06 C07C213/10 C07C219/08 C07C57/04 C07C51/56
C07C69/54 C07C67/03 C07C67/08 B01J19/00 B01J19/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 118 639 A (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 19 septembre 1984 (1984-09-19) page 3, ligne 31 - page 4, ligne 3 page 4, ligne 17 - ligne 32 page 10; revendications; exemple 1	1-12
Y	FR 2 839 070 A (ATOFINA) 31 octobre 2003 (2003-10-31) cité dans la demande le document en entier	1-12
Y	US 3 642 877 A (MADHUSUDAN D. JAYAWANT) 15 février 1972 (1972-02-15) colonne 1, ligne 54 - colonne 2, ligne 3 colonne 2, ligne 58 - colonne 3, ligne 19; revendication 1	1-12

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mars 2006	10/03/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/002508

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	I.F.HALVERSTADT: "Hypotensors. 2-Ammonioalkyl 3-Ammonioalkanoate Salts" J.A.C.S., vol. 81, 1959, pages 3618-3628, XP002337659 page 3624, colonne de droite, alinéa 4 page 3625; tableau IV Voir méthode A	1-12
A	WO 00/63118 A (MINERALS TECHNOLOGIES INC) 26 octobre 2000 (2000-10-26) page 2, alinéa 6 - page 3, alinéa 1 page 3, alinéas 3,4 page 10, alinéa 6; revendications; figures	12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n° PCT/FR2005/002508

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0118639	A	19-09-1984	AU	538829 B2	30-08-1984
			AU	2055383 A	03-05-1984
			CA	1225406 A1	11-08-1987
			DE	3370475 D1	30-04-1987
			JP	2009789 C	02-02-1996
			JP	7014895 B	22-02-1995
			JP	59098036 A	06-06-1984
			US	4543422 A	24-09-1985
			ZA	8307933 A	28-11-1984
FR 2839070	A	31-10-2003	AU	2003264876 A1	17-11-2003
			WO	03093218 A1	13-11-2003
US 3642877	A	15-02-1972	DE	1965308 A1	16-07-1970
			FR	2027225 A5	25-09-1970
			GB	1244576 A	02-09-1971
			NL	6919277 A	30-06-1970
WO 0063118	A	26-10-2000	AU	2819900 A	02-11-2000
			BR	9917260 A	08-01-2002
			CA	2367372 A1	26-10-2000
			CN	1348429 A	08-05-2002
			EP	1189840 A1	27-03-2002
			HK	1046525 A1	08-04-2005
			IL	145604 A	19-06-2005
			JP	2002542023 T	10-12-2002
			PL	365816 A1	10-01-2005
			RU	2232717 C2	20-07-2004
			SK	14142001 A3	10-09-2002
			US	2002176813 A1	28-11-2002
			US	6451268 B1	17-09-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジャンダルム，ジャン－フィリップ
フランス国，エフ－５７５００ サン アボル，パルク デュ チロル，１
(72)発明者 エルブスト，ジル
フランス国，エフ－５４０００ ナンシー，リュ ドゥ ラ スルス，２５

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD41 BA10 BA32 BD84 KA03
4H039 CA66 CD10 CD90 CL25

【要約の続き】

