

申請日期	91 年 6 月 26 日
案 號	91114058
類 別	C07C 51/56, 57/04

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

(甲基)丙烯醯酐製備方法

一、發明 新型名稱	中 文	(甲基)丙烯醯酐製備方法
	英 文	Process for preparing (meth)acrylic anhydride
二、發明 創作人	姓 名	(1) 伯納德 都朋 Dupont, Bernard (2) 秦米契爾 保羅 Paul, Jean-Michel
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國
	住、居所	(1) 法國克魯茲瓦德麥恩路四十號 40, rue de la Mine, 57150 Creutzwald, France (2) 法國麥茲昆紐街三十號 30, rue de Queuleu, 57070 Metz, France
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 阿托芬娜公司 ATOFINA
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國菩克斯密契勒特路四 / 八號 4/8, Cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 姓 名	(1) 密契爾 羅西 Rieux, Michel

裝

訂

線

(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 ☐無主張優先權法國 2001 年 7 月 6 日 01 09009 ☒有主張優先權

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

聖齊耶智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於(甲基)丙烯酸酐之分批製備方法。

丙烯酸酐及甲基丙烯酸酐為供合成(甲基)丙烯酸硫酸酯，(甲基)丙烯酸鹽胺及(甲基)丙烯酸酯，尤其是供不能藉由標準酯化／酯基轉移過程而得之三級醇所用之精選試劑。

彼等亦用於聚合反應中或作為交聯劑。

長期以來已知可以藉令乙酸酐與符合期望酐之酸起反應以製備酐。

早在1934年，法國專利第784 458號說明藉令乙酸酐分別與丙酸，丁酸及己酸起反應以製備丙酸酐，丁酸酐及己酸酐之方法。

1979年，歐州專利申請案第4 641號提供大眾一個製備羧酸酐諸如苯甲酸酐，六氫苯甲酸酐及三甲基乙酸酐之連續式或分批式之方法，其係藉於反應／蒸餾儀器中，令相關之酸與乙酸酐，最好以化學計量之比例，起反應而成。

1986年，德國專利申請案第3 510 035號揭示一種供連續性製備羧酸酐諸如丙烯酸酐及甲基丙烯酸酐之方法，其係藉於蒸餾管柱中及於催化劑諸如硫酸或磺酸或磷酸之存在下，令乙酸酐與符合期望酐之酸起反應而成。

1987年，法國專利申請案第2 592 040號提出一種分批式合成(甲基)丙烯酸酐之方法，其係藉令乙酸酐與(甲基)丙烯酸於聚合作用抑制劑之存在下起

五、發明說明(2)

反應而成。根據此法，乃先將乙酸酐與（甲基）丙烯酸共同反應，再將反應期間所形成之乙酸移除，而後進行蒸餾作用。所擇定之（甲基）丙烯酸與乙酸之莫耳比乃在 0.5 至 5 之間，最好在 2 至 2.2 之間。

然而，此法之完成會碰到聚合作用之問題。此外，酐之產量乃受限於反應器之大小，故而受限於裝載於此反應器中之試劑之量。

故本發明之目的係提出（甲基）丙烯酸酐之製備方法，此法提供較高之產能且可降低或甚至消除產生聚合作用之危險性。

故本發明之另一主題為（甲基）丙烯酸酐之分批式製備方法，其係令乙酸酐與（甲基）丙烯酸起反應，再逐漸地移除所形成之至少一些乙酸。

此法之特徵為所移除之乙酸乃藉由將乙酸酐及／或（甲基）丙烯酸於反應期間置入反應介質中而予以至少部分地替代。

與先前技藝法相比之下，此法得以令產能增加 35% 以上。

本發明之其它特徵及優點現在將於下列之說明中予以詳盡說明。

發明之詳細說明

本發明係以申請專利者之意外發現為基礎，亦即，藉由試劑之巧妙分佈，則可在每批（分批）（甲基）丙烯酸

五、發明說明(3)

酐中得到較大之產量而不會增加反應時間。

每批產量之此極大幅增加係以相同之初始試劑質量(乙酸酐及(甲基)丙烯酸)獲得。

此初始裝載量最好為反應器容積所容許之最大裝載量。

故，根據本發明，藉令乙酸酐反應所形成且當形成時逐漸地至少部分移除之乙酸乃以一種或其它種試劑替換。

換言之，所加入之試劑量為佔據移除乙酸後所釋出之空間之量。

最好將反應期間所形成之所有乙酸漸次地藉蒸餾法移除。

欲使(甲基)丙烯酸酐之產量最理想化，最好藉由一或數種試劑來替代所有經移除之乙酸。

此外，整個反應期間之一或數種試劑之連續性加入為一變數，而較偏好於不規則加入。

亦理想之此添加法則必需儘可能在移除乙酸之後進行。

其乃藉由整個反應期間之反應器容積之實際總佔據量而反映。

最好僅加入一種試劑。

所加入之試劑最好為乙酸酐。

而且，置入反應器中之初始裝載量最好具有介於

2.5至11，尤其9至11間之(甲基)丙烯酸與乙酸酐之初始莫耳比 R_0 。

五、發明說明(4)

(甲基)丙烯酸與乙酸酐之整體莫耳比 R ，最好介於 0.5 至 5，尤其 1.8 至 2.2 之間。

反應可於已有蒸餾管柱架置於其上之反應器中進行。

通常，反應器係藉將熱交換流體於套管中循環或藉通過外部熱交換器中再循環而予以攪拌及加熱。

蒸餾管柱最好具有大於 10 個理論板，尤其大於 12 個理論板之分離效率。此使得乙酸酐經由第一次餾份而喪失之量降至最小。既然如此，故含有大於 99% 之乙酸，於低度之迴流狀況下 (R/C 小於或等於 2/1) 進行且因而降低反應時間及降低因為反應時間增加而使聚合作用增加之危險性。

管柱之填充物可為標準之填充物，為堆積形式或架構化，或為這兩種填充物型式之混合物。

反應溫度通常介於 50 至 120℃ 間，最好介於 85 至 105℃ 間。

壓力乃予調整以作為所擇定反應溫度之函數。其通常介於 20 至 200 毫米汞柱間 (0.0267 至 0.2666 巴間)。

反應可於“等巴”模式中進行，亦即將壓力固定再令溫度改變至限制值，最好固定在 90 至 150℃ 間，或於“等溫”模式中進行，亦即將溫度固定再於整個反應期間於裝置中調整壓力以便保持此壓。

管柱頭之溫度最好於反應期間予以調整，作為壓力之函數，以便符合乙酸之蒸餾溫度。

訂

五、發明說明(5)

藉此方式運作，則可得含有大於 99 % 乙酸之初餾份。

根據本發明之一具體實施例，乙酸酐與（甲基）丙烯酸間之反應係於至少一種聚合作用抑制劑之存在下進行。

此外，雙重安定作用最好係藉將至少一種抑制劑置入反應器中及將至少一種抑制劑置入蒸餾管柱中而進行。

抑制劑必需對聚合作用具有活性，而同時對酐及（甲基）丙烯酸呈現惰性。

故可避免反應器及管柱中所有產生聚合作用之危險性。

供反應器用之抑制劑最好由 2，4 - 二甲基 - 6 - 第三丁基酚 "Topanol A" 及 2，6 - 二第三丁基 - 對位 - 甲酚（"BHT"）及其混合物中所擇定。

供蒸餾管柱用之抑制劑最好由氫醌（"HQ"），2，4 - 二甲基 - 6 - 第三丁基酚，2，6 - 二第三丁基 - 對位 - 甲酚及吩噻嗪及其混合物中所擇定。

有關用量方面，置入初始裝載試劑中之反應器抑制劑比例最好占裝載量之至少 0.001 重量 %（1000 ppm）。

蒸餾管柱抑制劑最好在整個反應期間以例如 5 % 乙酸溶液形式（相對於溶液總重之重量百分比）置入蒸餾管柱中。管柱抑制劑之置入流速乃予調整以使最終反應器產物中具有小於 1000 ppm 之抑制劑。

整個反應期間可以已消耗之空氣（8 體積 % 之氧及

訂

五、發明說明(6)

9 2 體積 % 之氮) 噴灑。

所得之粗製產物通常為完全清澈，無聚合物，且可藉於減壓（例如 20 毫米汞柱）下蒸餾而移除初餾份以便使其擺脫過量之乙酸，（甲基）丙烯酸及藉令 1 莫耳（甲基）丙烯酸與 1 莫耳乙酸酐起反應所形成之化合物。

根據本發明之方法可更進一步包含將所得粗製化合物蒸餾之步驟，其係在移除初餾份後，於蒸餾管柱上或使用短停留時間之機器諸如薄膜蒸發器進行。

實例

下列實例係說明本發明，然而不限定其範圍。其中之百分比係以質量為基礎來表示。

下列縮寫乃用於本文中。

M A A : (甲基) 丙烯酸

A A : 丙烯酸

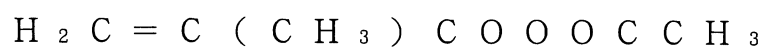
M A₂ O A : (甲基) 丙烯酸酐

A₂ O A : 丙烯酸酐

A C₂ O : 乙酸酐

A c O H : 乙酸

混合型： $H_2C = CHCOOCH_3$ ，或者，依案例而定，



實例 1 (比較性)

五、發明說明 (7)

將 3 6 1 毫克 (3 . 5 4 莫耳) 乙酸酐及 6 3 9 克 (7 . 4 3 莫耳) (甲基) 丙烯酸 (故莫耳比 R₀ 為 2 . 1) 置於藉將恆溫保持性油於套管中循環而加熱之機械攪拌反應器中，再將含有具 1 2 個理論板分離效果之 Multiknit® 架構化填充物且可於真空下運作之蒸餾管柱裝置於其上。

將作為抑制劑之 1 . 0 9 克 Topanol A 置入反應器中，再將作為抑制劑之 5 % Topanol A 及 5 % 氫醌之乙酸溶液置入管柱中；此溶液乃在反應期間以 2 毫升 / 小時之速均勻加入。

整個操作期間，反應器中乃保持以已消耗之空氣 (8 體積 % 之氧及 9 2 體積 % 之氮) 噴灑。

當形成時，乃將所形成之乙酸逐漸地移除。蒸餾出之第一餾份乃含有 9 9 . 5 % 之乙酸。

於 9 5 °C 下反應 6 小時 3 0 分鐘後，粗製反應產物乃含有下列之組份：

乙酸	0.5 %
乙酸酐	0.06 %
(甲基) 丙烯酸	11.8 %
混合型	4.6 %
(甲基) 丙烯酸酐	81.6 %
副產物	1.44 %
總計	100 %

粗製產物中所含之 (甲基) 丙烯酸酐之量 (藉於反應終了之時稱重而測得) 為 4 8 5 克。

故，乙酸酐轉換成 (甲基) 丙烯酸酐及混合型之程度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

為 9 6 . 5 % 。

(甲基) 丙烯酸 / 乙酸酐之最終莫耳比 R_f 為 2 . 1 ;
其與初始莫耳比相同。

而後將得粗製產物於減壓 (2 0 毫米汞柱) 下移除初
餾份以由其中移除餘留之 (甲基) 丙烯酸及混合型。

移除初餾份後所得之粗製產物乃含有 9 6 . 2 % (甲
基) 丙烯酸酐。

實例 2 (根據本發明)

方法係根據實例 1 所指定之步驟進行，惟雖然將相同
質量 (1 0 0 0 克) 之整體初始裝載量之 (甲基) 丙烯酸
及乙酸酐加至反應器中，但置入較多之 (甲基) 丙烯酸及
較少之乙酸酐。

故初始裝載物中含有 9 0 0 克 (1 0 . 4 6 5 莫耳)
(甲基) 丙烯酸及 1 0 0 克 (0 . 9 8 莫耳) 乙酸酐 (初
始莫耳比 R_o 為 1 0 . 7) 。

將相同於實例 1 之抑制劑以相同之比例置入反應器中
。

將相同於實例 1 之抑制劑溶液以相同之流速置入管柱
中。

在將乙酸逐漸移除之時，乃將乙酸酐在整個反應期間
均勻地置入以便佔據反應器中經由上述乙酸所釋出之所有
空間。

依此方式操作，則可令反應容積得到最理想化之佔據

五、發明說明(9)

。於 95℃ 下反應 6 小時 30 分鐘後，反應期間所連續置入之乙酸酐量為 408 克且粗製反應產物具有下列之組份：

乙酸	0.4%
乙酸酐	0.2%
(甲基)丙烯酸	12.3%
混合型	7.2%
(甲基)丙烯酸酐	78.8%
副產物	1.44%
總計	100%

粗製產物中所含之(甲基)丙烯酸酐之量(藉於反應終了之時稱重而測得)為 680 克，所用之試劑總量為 1408 克(1000 + 408)。

如同實例 1，最終莫耳比 R_f 為 2.1。

因此，與實例 1 相比之下，(甲基)丙烯酸酐之產量乃增加 40%，而不會增加反應時間，且具有相同之最終莫耳比 R_f 。

故，使用相同之反應量(相同之初始質量 1000 克)，但具有較佳之試劑分佈，則可製得多得多之(甲基)丙烯酸酐。

乙酸酐轉換成(甲基)丙烯酸酐及混合型之程度為 97%。

移除初餾份後所得之粗製產物為完全清澈，無聚合物且可於減壓(20 毫米汞柱)下蒸餾。其含有 96.4%

五、發明說明 (10)

(甲 基) 丙 烯 酸 酐 。

實例 3 (比較性) 及 實例 4 (根據本發明)

方法係依實例 1 及 2 所指定之步驟進行，但以丙烯酸取代甲基丙烯酸且使用具有 20 個理論板效果之蒸餾管柱。

所有之其它狀況均與實例 1 及 2 者相同。

於 95℃ 下反應 6 小時 30 分鐘結束之時，可得下表

：

丙 烯 酸 酐 之 合 成	實 例 3 (比 較 性)	實 例 4 (根 據 本 發 明)
開始時所裝載之丙烯酸(克)	535	735
開始時所裝載之乙酸酐(克)	361	161
開始時之裝載總量(克)	896	896
反應期間所連續置入之乙酸酐	0	335
整個操作期間之裝載總量(克)	896	1231
所製得之丙烯酸酐(克)	360	497

故與實例 3 相比之下，實例 4 之產量增加 38%。

四、中文發明摘要(發明之名稱： (甲基)丙烯酸酐製備方法)

本發明係關於(甲基)丙烯酸酐之分批製備方法，其係令乙酸酐與(甲基)丙烯酸起反應，再將所形成之乙酸逐漸地至少部分移除。

此法之特徵為所移除之乙酸乃藉由將乙酸酐及／或(甲基)丙烯酸於反應期間置入反應介質中而予以至少部分地替代。

藉此法所得之(甲基)丙烯酸酐可供合成(甲基)丙烯酸硫酯，(甲基)丙烯酸鹽胺及(甲基)丙烯酸酯，用於聚合反應中或作為交聯劑。

英文發明摘要(發明之名稱：)

PROCESS FOR PREPARING (METH)ACRYLIC ANHYDRIDE

The invention relates to a process for the batchwise preparation of (meth)acrylic anhydride, in which acetic anhydride is reacted with (meth)acrylic acid and the acetic acid is at least partly removed gradually as it is formed.

This process is characterized in that the acetic acid removed is at least partly replaced by introducing into the reaction medium, during the reaction, acetic anhydride and/or (meth)acrylic acid.

The (meth)acrylic anhydride obtained by this process may be used in the synthesis of (meth)acrylic thioesters, (meth)acrylic amides and (meth)acrylic esters, in polymerization reactions or as crosslinking agents.

六、申請專利範圍

1 . 一種用於分批製備 (甲基) 丙烯酸酐之方法 , 其中令乙酸酐與 (甲基) 丙烯酸反應 , 並將所形成之至少一些乙酸逐漸地移除 , 其特徵在於所移除之乙酸藉由將乙酸酐及 / 或 (甲基) 丙烯酸於反應期間置入反應介質中而被至少部份替代。

2 . 根據申請專利範圍第 1 項之方法 , 其中所置入之試劑為乙酸酐。

3 . 根據申請專利範圍第 2 項之方法 , 其中 (甲基) 丙烯酸對乙酸酐之初始莫耳比 R_0 係介於 2 . 5 至 11 之間。

4 . 根據申請專利範圍第 3 項之方法 , 其中 (甲基) 丙烯酸對乙酸酐之初始莫耳比 R_0 係介於 9 至 11 之間。

5 . 根據申請專利範圍第 2 至 4 項中任一項之方法 , 其中 (甲基) 丙烯酸對乙酸酐之整體莫耳比係介於 0 . 5 至 5 之間。

6 . 根據申請專利範圍第 5 項之方法 , 其中 (甲基) 丙烯酸對乙酸酐之整體莫耳比係介於 1 . 8 至 2 . 2 之間。

7 . 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法 , 其中在反應期間所形成之所有乙酸在形成之時逐漸移除。

8 . 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法 , 其中所移除之所有乙酸係以 (甲基) 丙烯酸酐及 / 或 (甲基) 丙烯酸替代。

9 . 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法 ,

六、申請專利範圍

其中乙酸酐及／或（甲基）丙烯酸之置入係在整個反應期間連續進行。

1 0 . 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中反應係於裝設有蒸餾管柱之反應器中進行。

1 1 . 根據申請專利範圍第 1 0 項之方法，其中該蒸餾管柱具有大於 1 0 個理論板之分離效果。

1 2 . 根據申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中該蒸餾管柱具有大於 1 2 個理論板之分離效果。

1 3 . 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中乙酸酐與（甲基）丙烯酸之間的反應係於至少一種聚合作用抑制劑之存在下進行。

1 4 . 根據申請專利範圍第 1 0 項之方法，其中將至少一種抑制劑置入反應器中且將至少一種抑制劑置入蒸餾管柱中。

1 5 . 根據申請專利範圍第 1 4 項之方法，其中：

— 反應器抑制劑係選自由 2，4 - 二甲基 - 6 - 第三丁基酚、2，6 - 二第三丁基 - 對位 - 甲酚、及其混合物所組成之群組；而

— 蒸餾管柱抑制劑係選自由氫醌、2，4 - 二甲基 - 6 - 第三丁基酚、2，6 - 二第三丁基 - 對位 - 甲酚、吩噻嗪、及其混合物所組成之群組。

1 6 . 根據申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中：

— 反應器抑制劑係以至少 0 . 0 0 1 重量 % 之比例置入初始裝載之試劑中；

六、申請專利範圍

一 蒸餾管柱抑制劑係在整個反應期間置入蒸餾管柱中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂