



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I498319 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：098142284

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 10 日

(51) Int. Cl. : C07C67/08 (2006.01)

C07C67/48 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

(30) 優先權：2008/12/15 德國

102008054611.9

(71) 申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：康貝爾 喬秦 KNEBEL, JOACHIM (DE)；克萊森 沃夫剛 KLESSE, WOLFGANG

(DE)；布雷那爾 克利斯汀 BREINER, CHRISTINE (DE)；舒密特 葛羅德

SCHMITT, GEROLD (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW I238841

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 12 頁

(54) 名稱

製造甲基丙烯醯基化二苯基甲酮的方法

PROCESS FOR PREPARING METHACRYLATED BENZOPHENONES

(57) 摘要

本發明有關製造甲基丙烯醯基化二苯基甲酮的方法及有關其用途。

The invention relates to a process for preparing methacrylated benzophenones and to the uses thereof.

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98142284

C07C 67/48

(2006.01)

※申請日：98年12月10日

※IPC分類：C07C 67/48

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 67/48

(2006.01)

製造甲基丙烯醯基化二苯基甲酮的方法

C07C 67/48

(2006.01)

Process for preparing methacrylated benzophenones

C07C 67/48

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明有關製造甲基丙烯醯基化二苯基甲酮的方法及有關其用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing methacrylated benzophenones and to the uses thereof.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關製造甲基丙烯酸酯基化二苯基甲酮的方法及有關其用途。

【先前技術】

最新技術中所描述的是用於製造上述酯類之甲基丙烯酸酐方法（JP2003261506，Mitsubishi Rayon）。使用三乙胺作為觸媒。由於該胺與反應期間所產生的甲基丙烯酸形成鹽，故必須使其與二苯基甲酮等莫耳。因此，獲得需要當作廢棄物處理之等莫耳數量的鹽。因此該方法不是非常經濟。

先前技術的其他方法係甲基丙烯酸醯氯與具羥官能基之二苯基甲酮的反應，以及該原材料與甲基丙烯酸環氧丙酯的反應。使用甲基丙烯酸醯氯時，必須考慮腐蝕與苛性性質。此外，與水接觸時，HCl被釋出。

DE 1720603 描述一種製造很快交聯之聚合物的水性分散液的方法。在該方法中，丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯係與光活性烯烴不飽和單體共聚，於情況適當時，伴隨使用光活性非離子化乳化劑。

EP 0346788 描述一種用於製造具有至少一個甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯端基的輻射敏感胺甲醯基二苯基甲酮及胺甲醯基苯乙酮之方法。該方法使用鹼性觸媒使（甲基）丙烯酸異氰酸基烷酯與羥基苯乙酮或羥基二苯基甲酮反應

。必須於不存在濕氣之下操作。此外，僅能使用經乾燥非親核性溶劑。

【發明內容】

本發明目的係提供一種製備具有羥基官能基之二苯基甲酮的（甲基）丙烯酸酯之經改良方法。

藉由一種製造（甲基）丙烯酸二苯基甲酮酯之方法已獲致該目的，其中該方法特徵在於羥基二苯基甲酮類與（甲基）丙烯酸酐係在催化量之酸的存在下反應，然後中和該觸媒，隨後純化該粗製單體。

此處之「（甲基）丙烯酸酯」表示法係指甲基丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等，以及丙烯酸酯，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等，以及二者之混合物。

意外地發現，使用本發明方法獲致高轉化率，且大幅減少副產物之量。已發現本發明方法僅負擔低鹽負荷，該鹽係於單離純化（work-up）進展過程中和該觸媒酸時產生。可將該副產物甲基丙烯酸用作二苯基甲酮單體之後續聚合的共聚單體，或可回收用於製造新的甲基丙烯酸酐。

該反應可於常見烷基磺酸或芳基磺酸之存在下發生，以硫酸為佳。

較佳情況係於催化量之濃硫酸的存在下使 4-羥基二苯基甲酮與（甲基）丙烯酸酐反應。

相對於羥基二苯基甲酮稍微過量地添加（甲基）丙烯酸

酸酐。該反應係在介於 50 至 120°C 之溫度發生，較佳係在 80°C 至 100°C，為時 4 至 8 小時，較佳係 5.5 至 6.5 小時。

該催化使用之酸係以鹼的含水溶液中和，較佳係以鹼金屬氫氧化物溶液或氨溶液中和。

該粗製單體的後續單離純化藉由添加水而發生。以此方式，雜質被溶解而且可以毫無問題地分離掉。[(甲基)丙烯酸醯氧基]二苯基甲酮熔體之水溶性雜質較佳係藉由添加水而去除。

[(甲基)丙烯酸醯氧基]二苯基甲酮係藉由在反應混合物中添加過量水而沉澱，並藉由過濾而呈固體形式單離。

可貯存該製備成高純度的(甲基)丙烯酸二苯基甲酮酯以及與甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯或苯乙烯於溶液中進一步反應。

(甲基)丙烯酸二苯基甲酮酯可用於隨後藉由日光或 UV 光之聚合物的光致交聯作用，亦可作為聚合光起始劑。

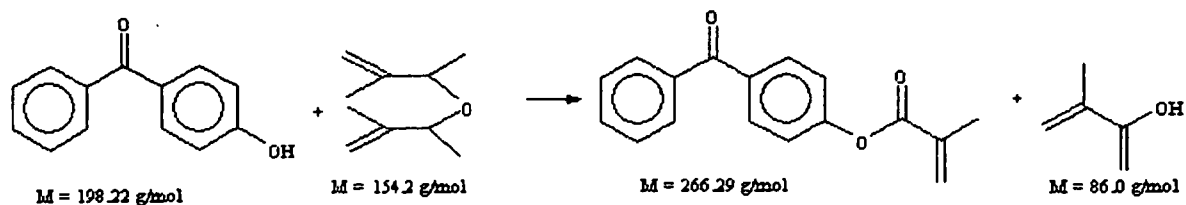
此外，可使用該(甲基)丙烯酸二苯基甲酮酯作為聚合反應之共聚單體。

以下所提出之實施例係用於更佳地說明本發明，但無將本發明侷制於本文所揭示特徵的傾向。

【實施方式】

實施例

實施例 1：



設備：具有機械式攪拌器、回流冷凝器、Pt100 溫度感測器、空氣導入管、Anschütz 附件、滴液漏斗、電熱油浴之 4 升四頸圓底燒瓶

批料：

3.5 mol 之 4-羥基二苯基甲酮，99.7%：695.9 g

3.85 mol 之甲基丙烯酸酐（以 2000 ppm 之 2,4-二甲基-6-第三丁苯酚安定）：618.4 g

0.020 mol 之濃硫酸：1.99 g

1864 mg 之氫醌一甲醚

932 mg 之 2,4-二甲基-6-第三丁苯酚

以 1.8 g 氫氧化鈉於 10 g 水中之溶液中和該觸媒酸

以 22.4 g 之甲醇酯化該過量甲基丙烯酸酐

理論產量：930.0 g

製程：

完全秤出該批料，然後在攪拌與導入空氣的情況下加熱至 90°C。於 90°C 之反應時間：6 小時。然後將其冷卻至約 60°C，並添加用於中和該硫酸觸媒之氫氧化鈉於水中的溶液以及用於酯化未反應甲基丙烯酸酐之甲醇。然後在 60°C 攪拌 1 小時，之後伴隨著攪拌（金屬槳攪拌器，攪拌馬達）將該批料作為稀薄噴射流倒入 3 升之水中。將該混合物攪拌 0.5 小時，然後在玻璃濾料上藉由吸力分離該沉

澱物，以 2 升之水清洗兩次，隨後在吸濾器上以空氣進行初步乾燥。然後在空氣中乾燥該固體。

產量：924.6 g (理論值之 99.4%)

分析：水含量：0.08%

氫醌一甲醚：6 ppm

2,4-二甲基-6-第三丁苯酚：174 ppm

氣體層析術：

0.047%之甲基丙烯酸甲酯

0.013%之甲基丙烯酸

0.637%之 4-羥基二苯基甲酮

97.56%之 4-(甲基丙烯醯氧基)二苯基甲酮

在丙酮中之 20%濃度溶液的 Pt-Co 顏色編號：150

實施例 2：

設備：具有機械式攪拌器、回流冷凝器、Pt100 溫度感測器、空氣導入管、Anschütz 附件、滴液漏斗、電熱油浴之 4 升四頸圓底燒瓶

批料：

1.5 mol 之 4-羥基二苯基甲酮：303 g

1.65 mol 之甲基丙烯酸酐 (以 2000 ppm 之 2,4-二甲基-6-第三丁苯酚安定)：262 g

0.0087 mol 之濃硫酸：0.84 g

798 mg 之氫醌一甲醚

399 mg 之 2,4-二甲基-6-第三丁苯酚

製程：

完全秤出該批料，然後在攪拌與導入空氣的情況下加熱至 90°C。於 90°C 之反應時間：6 小時。然後將其冷卻至約 60°C，並添加用於中和該硫酸觸媒之氫氧化鈉於水中的溶液以及用於酯化未反應甲基丙烯酸酐之甲醇。隨後在 60°C 攪拌該批料 1 小時，然後伴隨攪拌與 1566 g 之甲基丙烯酸甲酯摻合。伴隨著攪拌將所得之溶液冷卻至室溫，並過濾之。4-（甲基丙烯酸醯氧基）二苯基甲酮於甲基丙烯酸甲酯中之溶液具有以下組成，其係藉由氣體層析術測定：

56.016% 之 甲基丙烯酸甲酯

6.954% 之 甲基丙烯酸

2.399% 之 4-羥基二苯基甲酮

32.717% 之 4-（甲基丙烯酸醯氧基）二苯基甲酮

水含量為 0.27%；安定劑成份為 113 ppm 之 2,4-二甲基-6-第三丁苯酚與 4 ppm 之氫醌一甲醚。該 Pt-Co 顏色編號為 169。

七、申請專利範圍：

1. 一種製造 (甲基) 丙烯酸二苯基甲酮酯之方法，其特徵在於羥基二苯基甲酮類與 (甲基) 丙烯酸酐係在催化量之酸的存在下反應，然後中和該觸媒，隨後純化該粗製單體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 4-羥基二苯基甲酮與 (甲基) 丙烯酸酐係在催化量之酸的存在下反應，然後以鹼的含水溶液中和之，隨後藉由添加水而溶解該 [(甲基) 丙烯醯氧基] 二苯基甲酮熔體中之可溶性雜質。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中反應係在催化量之濃硫酸、烷基磺酸或芳基磺酸的存在下發生。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以鹼金屬氫氧化物水溶液或氨溶液進行中和作用。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在 50 至 120℃ 進行 4 至 8 小時。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由添加過量水至該反應混合物中使該 [(甲基) 丙烯醯氧基] 二苯基甲酮沉澱，並藉由過濾作用將其以固體形式單離出來。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中由於添加液態 (甲基) 丙烯酸酯或苯乙烯至該反應混合物，該 [(甲基) 丙烯醯氧基] 二苯基甲酮係作為於該酯中之溶液使用。