



(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 I480261 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：098143739

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07C67/62 (2006.01)

C07C43/04 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/18 英國

0823075.7

2009/06/18 英國

0910498.5

(71)申請人：盧希特國際公司(英國) LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (GB)
英國(72)發明人：強生 大衛 威廉 JOHNSON, DAVID WILLIAM (GB)；莫里斯 崔佛 休
MORRIS, TREVOR HUW (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 3965149

US 4625059

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 34 頁

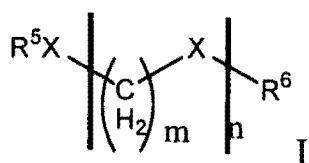
(54)名稱

純化方法

A PURIFICATION PROCESS

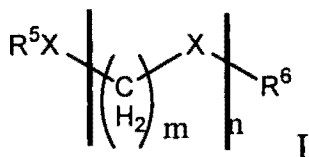
(57)摘要

本發明描述一種純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法。該方法涉及在甲醛或合適的式(I)亞甲基或伸乙基來源的存在下，使其中含雜質之液態 MMA 與磺酸樹脂接觸。

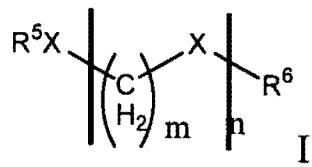


R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴或 H；X 係 O 或 S；n 係 1 至 100 之整數；及 m 係 1 或 2。式 (I) 化合物可為甲醛的合適來源。

A process for purifying methyl methacrylate (MMA) is described. The process involves contacting liquid MMA having impurities therein with a sulphonic acid resin, in the presence of formaldehyde or a suitable source of methylene or ethylene of formula I.



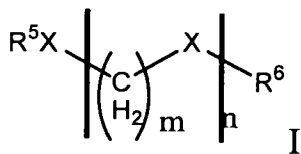
R^5 and R^6 are independently selected from C_1 - C_{12} hydrocarbons or H; X is either O or S; n is an integer from 1 to 100; and m is 1 or 2. The compound of formula I may be a suitable source of formaldehyde.



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

A PURIFICATION PROCESS

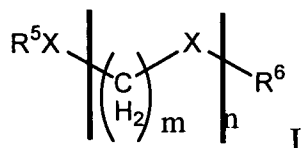
本發明描述一種純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法。該方法涉及在甲醛或合適的式(I)亞甲基或伸乙基來源的存在下，使其中含雜質之液態MMA與磺酸樹脂接觸。



R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴或H；X係O或S；n係1至100之整數；及m係1或2。式(I)化合物可為甲醛的合適來源。

三、英文發明摘要：

A process for purifying methyl methacrylate (MMA) is described. The process involves contacting liquid MMA having impurities therein with a sulphonic acid resin, in the presence of formaldehyde or a suitable source of methylene or ethylene of formula I.

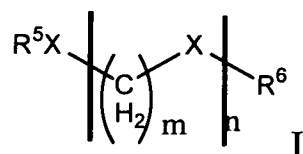


R^5 and R^6 are independently selected from $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ hydrocarbons or H; X is either O or S; n is an integer from 1 to 100; and m is 1 or 2. The compound of formula I may be a suitable source of formaldehyde.

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種純化方法，特定言之純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法。

【先前技術】

MMA係習知的化學物質且有多種用途，但其大部份用作製造聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)之單體。PMMA常形成薄板，視特殊用途之需要，可模製成各種形狀。

製備PMMA時，使用最高純度MMA係重要的作法，因為即使低量雜質仍可導致PMMA產品具有不透明或無光澤外觀或變色。MMA中之低量雜質亦導致PMMA產品之結構性質改變，產生不需要之效果。因此提供用於PMMA之高純度單體MMA很重要，以儘量並降低該等問題之產生。

【發明內容】

MMA可依多種方法製備。例如，丙酮偕醇氰、甲醇及濃硫酸之反應；由第三丁基醇氧化成甲基丙烯醛，然後再氧化成甲基丙烯酸，接著與甲醇進行酯化反應；或者依EP 1,073,517中所揭示之催化反應。該等反應及此項技術中已知多種其它方法提供通常含有雜質之MMA物流，當該MMA聚合形成PMMA時，會引起如上述該等問題。因此，常試圖在聚合之前，純化該MMA物流。

已知藉由蒸餾法分離其沸點與MMA沸點有極大差異之雜質。然而，當雜質與MMA之沸點相近時，則難以達成該分離。

日本專利 58-183641 揭示酸觸媒於處理甲基丙烯酸甲酯粗產物中雜質之用途。

日本專利申請案63-127952教示含磺酸基團化合物於處理高純度甲基丙烯酸甲酯之用途。

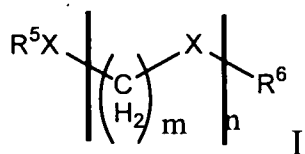
頒予 Mitsubishi Petrochemical 之美國專利 4,625,059 出示以酸離子交換樹脂固定床排除 MMA 粗產物中雜質之用途。

因此，藉由各種製法製備之MMA粗產物均包含很難藉由蒸餾法去除之各種雜質。藉由甲醛與丙酸甲酯之縮合反應所製備的MMA額外包含其它未定義之雜質，如，在先前技術MMA製備方法中未曾揭示之形成顏色化合物。

【實施方式】

本發明之目標之一係提供藉由 MMA 之純化法去除該等或其它雜質之解決方法。

根據本發明第一態樣係提供純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法，其包括在甲醛或如以下定義式(I)之亞甲基或伸乙基之合適來源的存在下，使其中含雜質之液態MMA與磺酸樹脂接觸：



其中R⁵及R⁶係獨立地選自C₁-C₁₂烴，較佳係如本文所定義之C₁-C₁₂烷基、烯基或芳基，或H；更佳係C₁-C₁₀烷基或H；最佳係C₁-C₆烷基或H；尤佳係甲基或H；

X係O或S，較佳係O；

n係1至100之整數，較佳係1至10，更佳係1至5，尤佳係1至3，

及m係1或2，較佳係1。

在特別佳實施例中，式(I)化合物係在甲醇及/或水存在下，衍生自甲醛。在該情況中，式(I)化合物可定義為甲醛的合適來源。

為避免疑問，甲醛的合適來源包括可提供甲醛來源之任何平衡組合。該等包括，但不限於，甲縮醛(1,1-二甲氧基甲烷)；聚氧亞甲基化物 $-(CH_2-O)_i-$ ，其中 $i=1$ 至100；福馬林(甲醛、甲醇、水)及其它平衡組合，如，甲醛、甲醇及丙酸甲酯之混合物。

一般而言，聚氧亞甲基化物係甲醛與甲醇之較高碳數甲縮醛， $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ (甲縮醛- i)，其中 i 係1至100，較佳係1至5，尤指1至3；或其它含至少一個非甲基末端基團之聚氧亞甲基化物。因此，該甲醛源亦可為式 $R_1-O-(CH_2-O-)_iR_2$ 之聚氧亞甲基化物，其中 R_1 及 R_2 係相同或不同的基團及至少一個係選自 C_2-C_{10} 烷基，例如， R_1 為異丁基及 R_2 為甲基。

較佳地，甲醛或自甲醛的合適來源釋出之甲醛量係以相對於液態MMA之0.01至0.1重量百分比之間的含量存在。

較佳地，甲醛的合適來源係選自1,1-二甲氧基甲烷；甲縮醛與甲醇之較高碳數甲縮醛，例如， $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ ，其中 i 為2或如上所述之更大值；福馬林或含甲醛、

甲醇及丙酸甲酯之混合物。

較佳地，術語福馬林係指依(25至65重量%):(0.01至25重量%):(25至70重量%)比例之甲醛：甲醇：水之混合物。更佳地，術語福馬林係指依(30至60重量%):(0.03至20重量%):(35至60重量%)比例之甲醛：甲醇：水之混合物。最佳地，術語福馬林係指依(35至55重量%):(0.05至18重量%):(42至53重量%)比例之甲醛：甲醇：水之混合物。

較佳地，含甲醛、甲醇及丙酸甲酯之混合物包含少於5重量%之水。更佳地，含甲醛、甲醇及丙酸甲酯之混合物包含少於1重量%之水。最佳地，含甲醛、甲醇及丙酸甲酯之混合物包含0.1至0.5重量%之水。

較佳地，甲醛的合適來源於0.75巴絕對壓力下，具有69至73°C範圍內之沸點。

較佳地，甲醛或其來源係在接觸磺酸樹脂之前先與不純的液態MMA混合。一般而言，依連續或半連續製程，由不純的液態MMA物流與含甲醛或其來源之物流混合，先形成組合液態物流後再接觸磺酸樹脂。因此，甲醛係以佔組合液態物流之0.01至0.1重量%間之量存在。

或者，或另外該甲醛來源可作為雜質存在於MMA中，較佳地，在接觸磺酸樹脂之前，作為沸點接近之雜質。在該情況中，使不純MMA通過用於去除或降低甲醛來源濃度及/或改變其組成形成重組分或輕組分之離子交換樹脂床，其很容易藉由蒸餾法分離MMA。

較佳地，作為雜質存在於MMA中之沸點接近之雜質係

甲縮醛-2(CH₃-O-(CH₂-O)₂CH₃)。

較佳地，自 MMA 分離之輕組分係二甲氧基甲烷。較佳地，該二甲基甲烷係利用蒸餾法自 MMA 分離。

較佳地，本發明之純化方法係於 25 至 100°C 間之溫度下進行。更佳地，該方法係於 40 至 90°C 間之溫度下進行。更佳地，該方法於 50 至 80°C 間之溫度下進行。最佳地，該方法於 50 至 70°C 間之溫度下進行。

較佳地，該磺酸樹脂包含填料床。較佳地，該磺酸樹脂包含強酸性巨孔聚合物樹脂。最佳地，該磺酸樹脂包含呈球形珠粒形式之交聯聚苯乙烯樹脂，其具有 0.4 至 1.64 mm 之珠粒大小，每升具有 0.5 至 3.0 (較佳 0.7 至 2.5) 當量之磺酸基團，其具有 15 nm 至 90 nm 間 (較佳 20 nm 至 70 nm 間) 之平均孔徑之大孔結構，15 m²g⁻¹ 至 100 m²g⁻¹ 間之表面積 (較佳 20 m²g⁻¹ 至 80 m²g⁻¹ 間) 及由每單位濕樹脂之保水量所測得 30 至 80% 間 (較佳 40-70%) 之孔體積。較佳地，酸性粒子交換樹脂係大網狀構造樹脂。

較佳地，於純化方法中亦包含至少一種羧酸酯。較佳地，該或各羧酸酯係選自任何直鏈或分支鏈 C₂-C₆ 羧酸之甲酯、乙酯或丙酯。更佳地，該或各至少一種羧酸係選自任何分支鏈或非分支鏈 C₂ 至 C₄ 羧酸之甲酯或乙酯。合適羧酸酯之實例包括，但不限於，丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、異丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯。在較佳實施例中，該純化方法中亦存在丙酸甲酯或異丁酸甲酯。

一般而言，在連續或半連續製程中，該至少一種羧酸酯係在接觸磺酸樹脂之前已存在於不純之液態MMA物流中。因此，一般而言，在該等實施例中，該至少一種羧酸酯形成組合液態物流之一部份。

一般而言，該等雜質具有將導致無法利用蒸餾法有效分離之沸點。一般而言，該等雜質之沸點係在MMA沸點之 15°C 內。更一般而言，該等雜質之沸點係在MMA沸點之 10°C 內。最一般而言，該等雜質之沸點係在MMA沸點之 5°C 內。一般而言，該等雜質之沸點大約與MMA相同，即在MMA沸點之 1 或 2°C 內。雜質可能具有與純組分相同，但比MMA高 15°C 之沸點，若該等未呈現理想蒸餾性能，而與MMA或與一或多種雜質或與MMA及另一雜質組合，則該等物理效應使該等雜質極難藉由蒸餾從MMA分離。該等物理效應之實例係形成高或低沸點共沸液。

已發現本發明特別適用於去除不純MMA液體中之數種雜質。已發現該雜質可能包含呈異丁醛或當暴露於磺酸離子交換樹脂時會產生異丁醛之化合物之異丁醛。該等化合物之實例包括異丁醛與 C_1 至 C_6 分支鏈或非分支鏈醇(特定言之，2,2-二甲氧基丙烷與甲基烯丙醇)之單或二-縮醛。

使用甲醛/樹脂組合去除異丁醛係有利的作法，即使異丁醛將呈較低沸點雜質從MMA分離。在低沸點雜質(輕餾分)管柱中去除異丁醛可能會使輕餾分柱塔頂餾出物中異丁醛/氧氣引發聚合的危險，塔頂餾出物主要係MMA，必須饋入氧氣，使聚合安定劑有效作用。

另外，異丁醛之再循環會經過觸媒慢慢轉化至異丁醇。異丁醇逸散至MMA純產物中，同時降低特異性並因其與聚合引發劑反應形成厚片而造成問題，由此提高該等起始物之需求，使其未反應及反應(與異丁醇)形式均呈固定顏色。此係水族箱等級及其他要求極低含量引發劑之某些產品之問題。

應該去除之其它雜質包括視需要經取代之 C_4-C_{20} 二烯。已發現本發明特別適合使用該等二烯。可去除之適用的經取代二烯係 C_{1-6} 單-四烷基 C_4-C_{20} 二烯(例如 C_4-C_8 二烯)，例如單或二烷基己二烯。已發現二烯之實例包括，但不限於，以下任何一種：2,5-二甲基-2,4-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、反-2-甲基-2,4-己二烯、順-2-甲基-2,4-己二烯、2-甲基-3,5-己二烯、2-甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-1,3-己二烯及1,6-庚二烯。

另外，該雜質通常亦包含視需要經取代之 C_2-C_{20} 三烯。三烯之實例包括，但不限於，以下任何一種：庚三烯、環庚三烯。

本發明經發現尤其有效於 C_4-C_{20} 二烯或 C_6-C_{20} 三烯，其帶有一或多個經取代之(較佳的)烷基，(更佳的) C_{1-6} 烷基，其經內部烯基碳取代，或帶有二取代之(較佳的)烷基，(更佳的) C_{1-6} 烷基，其經末端烯基碳取代，該烯基碳因此可形成第三碳陽離子。

最佳地，本發明係用於去除可視需要如上述定義經取代之 C_4-C_{20} 二烯。藉由本發明去除之特別佳二烯係：反-2-甲

基-2,4-己二烯、順-2-甲基-2,4-己二烯、2-甲基-3,5-己二烯、2-甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-1,3-己二烯及1,6-庚二烯，特定言之反-2-甲基-2,4-己二烯及順-2-甲基-2,4-己二烯。

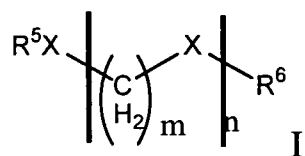
可藉由本發明操作法去除之其它雜質通常亦包含視需要經取代之不飽和醛類及酮類。該等醛類或酮類化合物之實例包括 $R'C=OR''$ ，其中 R' 係氫；視需要經取代之烷基、烯基或芳基，更佳係 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烯基或芳基及 R'' 係視需要經取代之烷基、烯基或芳基；更佳係 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烯基或苯基。

另外，亦存在可藉由本發明方法去除之2-亞甲基-3-丁烯醛。否則該雜質可能於MMA中形成顏色。

其它合適雜質包括：二乙烯基酮、乙基乙烯基酮、二乙基酮、乙基異丙烯基酮、3-亞甲基1-己烯-4-酮、甲基丙烯醛、異丁醇、甲苯及戊烯醛(例如，3-戊烯醛)。較佳地，可藉由本發明操作法去除之其它雜質係乙基乙烯基酮及二乙烯基酮。

據此，本發明特別有利於去除反-2-甲基-2,4-己二烯、順-2-甲基-2,4-己二烯、乙基乙烯基酮及二乙烯基酮。

在純化之前先接觸甲醛或亞甲基或伸乙基來源來製備MMA之合適方法包括在合適觸媒存在下，及視需要在醇存在下，使丙酸甲酯與如下定義之式(I)之合適亞甲基來源接觸：



其中 R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴，較佳係如本文所定義之 C_1 - C_{12} 烷基、烯基或芳基，或 H；更佳係 C_1 - C_{10} 烷基或 H；最佳係 C_1 - C_6 烷基或 H；尤佳係甲基或 H；

X 係 O 或 S，較佳係 O；

n 係 1 至 100 整數，較佳係 1 至 10，更佳係 1 至 5，尤佳係 1 至 3；

及 m 係 1；

該方法在至少一種合適安定劑存在下進行。

較佳地，該至少一種安定劑係選自氫醌、對-甲氧基苯酚、第三丁基苯酚-A(Topanol-A)(2-第三-丁基-4,6-二甲基苯酚)或吩噻嗪。

本文所用之術語「烷基」除非另外說明，否則意指 C_1 至 C_{10} 烷基，且烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、及庚基。除非另外說明，否則當有足量碳原子時，烷基可係直鏈或分支鏈(特別佳為分支鏈基團，包括第三丁基及異丙基)；係飽和；係環狀、非環狀或部份環狀/非環狀；係未經取代、經選自以下一或多個取代基取代或封端：鹵基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 OC(O)R^{20} 、 C(O)R^{21} 、 C(O)OR^{22} 、 $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 SR^{29} 、 C(O)SR^{30} 、 $\text{C(S)NR}^{27}\text{R}^{28}$ 、未經取代或經取代之芳基、或未經取代或經取代之 Het，其中 R^{19} 至 R^{30} 各獨立地表示氫、鹵基、未經取代或經取代之芳基或未經取代或經取代之烷基，或在

R^{21} 情況下，其表示鹵基、硝基、氰基及胺基及/或穿插一或多個(較佳小於4個)氧、硫、矽原子、或矽烷醇或二烷基矽基或其混合物。

本文所用之術語「Ar」或「芳基」包括5至10員，較佳5至8員的碳環芳族或假芳族基團，例如，苯基、環戊二烯基及茛基陰離子及萘基，該等基團可未經取代或經選自以下一或多個取代基取代：未經取代或經取代之芳基、烷基(該基團自身可未經取代或如本文所定義經取代或封端)、Het(該基團自身可未經取代或如本文所定義經取代或封端)、鹵基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)NR^{27}R^{28}$ ，其中 R^{19} 至 R^{30} 各獨立地表示氫、未經取代或經取代之芳基或烷基(烷基自身可未經取代或如本文所定義經取代或封端)，或在 R^{21} 情況中，其係鹵基、硝基、氰基或胺基。

本文所用之術語「烯基」意指 C_2 至 C_{10} 烯基，包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、及己烯基。除非另外說明，否則當有足量碳原子時，烯基係直鏈或分支鏈；係環狀、非環狀或部份環狀/非環狀；係未經取代、經選自以下一或多個取代基取代或封端：鹵基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(R)^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $N(R^{23})R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未經取代或經取代之芳基、或未經取代或經取代之Het，其中 R^{19} 至 R^{30} 係如以上烷基定義及/或穿插一或多個(較佳小於4)之

氧、硫、矽原子、或矽烷醇或二烷基矽或其混合物。

可取代或封端上述基團之鹵基包括氟、氯、溴及碘。

本文所用之術語「Het」包括4至12員，較佳4至10員環系，該環包含一或多個選自氮、氧、硫及其混合物之雜原子，及該環不含或含一或多個雙鍵或可為非芳族、部份芳族或完全芳族特徵。該環系可為單環、二環或稠環。本文所定義之各「Het」係未經取代或經選自以下一或多個取代基取代：鹵基、氰基、硝基、側氧基、烷基(該烷基自身係未經取代或如本文所定義經取代或封端)、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $N(R^{23})R^{24}$ 、 $C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)N(R^{27})R^{28}$ ，其中， R^{19} 至 R^{30} 各獨立地表示氫、未經取代或經取代之芳基或烷基(烷基自身未經取代或如本文所定義經取代或封端)或、在 R^{21} 情況下，其係鹵基、硝基、胺基或氰基。因此，術語「Het」包括視需要經取代之基團，例如，吡啶基、吡咯基、咪唑基、吡嗪基、呋喃基、噁唑基、異噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、噁三唑基、噻三唑基、噻嗪基、嗎啉基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、異喹啉基、哌啶基、吡啶基及六氫吡嗪基。Het之取代作用可在Het環之碳原子處或若適當時，在一或多個雜原子處取代。

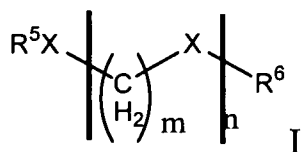
「Het」基亦可呈N氧化物形式。

本文所述之術語「雜」意指氮、氧、硫或其混合物。

在連續製程中，在某階段，比方說，數月之後，磺酸樹

脂之效能可能已降低至其新鮮效能之約20%。其通常稱為「失活」樹脂。然而，還意外地發現，本發明所含合適甲醛來源會在失活樹脂上達到類似新鮮樹脂之雜質清除速率。

因此，根據本發明第二態樣係提供純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法，其包括在甲醛或如下定義之式I亞甲基或伸乙基之合適來源的存在下，使其中含雜質之液態MMA與磺酸樹脂接觸：



其中 R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴，較佳地，如本文所定義之 C_1 - C_{12} 烷基、烯基或芳基，或H；更佳地， C_1 - C_{10} 烷基或H；最佳係 C_1 - C_6 烷基或H；尤佳係甲基或H；

X係O或S，較佳係O；

n係1至100整數，較佳係1至10，更佳係1至5，尤佳係1至3；

及m係1或2，較佳係1，其中磺酸樹脂係至少部份失活。

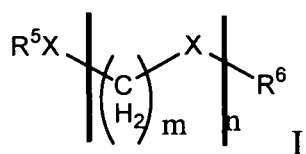
在特別佳實施例中，式I化合物係在甲醇及/或水存在下，衍生自甲醛。在該情況下，式I化合物可定義為甲醛的合適來源。術語「磺酸樹脂係至少部份失活」，意指磺酸樹脂因先前暴露於樹脂污染物中(例如存在於待純化之進料流，如：不純之液態MMA物流中)以致效能下降(與新

鮮樹脂比較)。

較佳地，該至少部份失活磺酸樹脂與其未使用時效能相比，具有小於99.9%之效能。較佳地，該至少部份失活磺酸樹脂與其未使用時效能相比，具有小於99%之效能，更佳地，小於95%效能，最一般而言，小於75%效能，特定言之，小於50%效能。

較佳地，該至少部份失活意指該磺酸樹脂可與至少一種二烯反應之能力。例如，較佳地，在與至少一種二烯之反應中，與其未使用時之效能相比，該至少部份失活磺酸樹脂具有小於50%之效能。

根據本發明第三態樣係提供甲基丙烯酸甲酯，如：含一或多種本文所表明之雜質之液態MMA，其在甲醛或如以下定義之式(I)之亞甲基或伸乙基的合適來源存在下，與磺酸樹脂接觸：



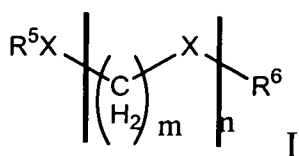
其中 R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴，較佳地，如本文所定義之 C_1 - C_{12} 烷基、烯基或芳基，或H；更佳地， C_1 - C_{10} 烷基或H；最佳係 C_1 - C_6 烷基或H；尤佳係甲基或H；

X係O或S，較佳係O；

n係1至100整數，較佳係1至10，更佳係1至5，尤佳係1至3；

及m係1或2，當呈液相時，較佳係1。

根據本發明第四態樣係提供含甲基丙烯酸甲酯殘質為之聚合物，其中在甲醛或如以下定義之式(I)之亞甲基或伸乙基的合適來源存在下，當呈液態單體相時，該甲基丙烯酸甲酯殘留物已與磺酸樹脂接觸：



其中R⁵及R⁶係獨立地選自C₁-C₁₂烴，較佳地，如本文所定義之C₁-C₁₂烷基、烯基或芳基，或H；更佳地，C₁-C₁₀烷基或H；最佳係C₁-C₆或H；尤佳係甲基或H；

X係O或S，較佳係O；

n係1至100整數，較佳係1至10，更佳係1至5，尤佳係1至3；

及 m 係 1 或 2，較佳係 1。

較佳地，本發明之不純MMA係藉由甲醛與丙酸甲酯縮合製成。已發現本發明特別有利於藉由該方法去除來自所製備液態MMA中之雜質。一般而言，藉由本發明操作法純化之該不純MMA係在合適鹼性觸媒及視需要選用之甲醇(防止酸形成)存在下，由甲醛與丙酸甲酯縮合製成。用於縮合反應之合適鹼性觸媒係摻有鹼金屬之矽石，例如銨/矽石(Cs^+/SiO_2)。在該情況中，可採用之矽石較佳係多孔高表面積矽石，如矽膠，沉澱矽膠及聚結熱解矽石。較佳地，矽石觸媒中之鹼金屬含量占1至10%w/w之範圍(以金屬計)。

本文包含之所有特徵係與以上任何態樣組合及任何組合。

現將藉由以下實例說明本發明。

實例

實例 1

取 100 g 由朗盛 (Lanxess) 提供之加水潤濕之 Lewetit 2314 強磺酸離子交換樹脂，使甲醇沿著填有樹脂之玻璃管柱向下流，依每小時 1 份床體積之速率進行清洗，直到初始棕色洗脫液變為目視觀測為無色為止。然後，以純 MMA 清洗直到甲醇濃度降至 100 ppm。將 20 g 該樹脂置於配有磁力攪拌追隨器、熱電偶及冷卻水回流冷凝器之 3 頸圓底燒瓶中。將已添加 100 ppm 2-甲基-1,5-己二烯之 50 ml 純 MMA 試樣置入燒瓶中。該燒瓶置於預熱油浴鍋中，且依指定時間間隔，使用吸管自燒瓶吸取試樣。每次實驗均採用同一批次樹脂。於配有 CPSil 1701 毛細管柱之 Varian GC 上分析試樣。2-甲基-1,5-己二烯快速異構化形成 2-甲基-2,5-己二烯。然後該組分極慢地消失，形成 2-甲基-2,4-己二烯。該實驗係於 70°C、50°C 及 30°C 進行 3 次。各組分之 wt% 示於表 1、3 及 5 中。

實例 2

重複實例 1，但該情況中，於加熱之前，將 1000 或 7000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷添加至 MMA 溶液中。各組分之 wt% 示於表 2、4 及 6 中。

實例 3

除了改用各 100 ppm 2,5-二甲基-1,5-己二烯及 2,5-二甲基-2,4-己二烯之混合物代替 100 ppm 2-甲基-1,5-己二烯之外，重複實例 1。於三種不同溫度下之各組分 wt% 示於表 7、9 及 11 中。

實例 4

除了加熱之前，將 1000 或 7000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷添加至 MMA 溶液中之外，重複實例 3。

於各加熱溫度下，各組分 wt% 示於表 8、10 及 12 中。

表 7-12 顯示在不同時間間隔及不同溫度下，在 1,1-二甲氧基甲烷存在及不存在時，2,5-二甲基-2,4-己二烯之存在量。

表 1 70°C，0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0109%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0083%	0.0072%	0.0052%	0.0031%	0.0014%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0005%	0.0019%	0.0022%	0.0027%	0.0025%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

表 2 70°C，1000 ppm，1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0117%	0.0007%	0.0004%	0.0005%	0.0005%	0.0006%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0054%	0.0027%	0.0011%	0.0009%	0.0006%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

表 3 50℃ , 0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0109%	0.0003%	0.0004%	0.0005%	0.0000%	0.0000%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0076%	0.0072%	0.0068%	0.0065%	0.0049%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0001%	0.0003%	0.0007%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

表 4 50℃ , 1000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0111%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0062%	0.0047%	0.0031%	0.0014%	0.0008%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

表 5 30℃ , 0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0132%	0.0002%	0.0002%	0.0002%	0.0002%	0.0001%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0067%	0.0070%	0.0065%	0.0065%	0.0063%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

表 6 30°C , 7000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2-甲基-1,5-己二烯	0.0121%	0.0007%	0.0002%	0.0002%	0.0000%	0.0000%
2-甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0064%	0.0052%	0.0031%	0.0009%	0.0000%
反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

當不存在 1,1-二甲氧基甲烷時，2-甲基-1,5-二甲基己二烯快速異構化形成 2-甲基-2,5-己二烯且然後慢慢部份轉化至 2-甲基-2,4-己二烯。當存在 1,1-二甲氧基甲烷時，異構化過程之後，接著快速去除 2-甲基-2,5-己二烯，於燒瓶中未監測到 2-甲基-2,4-己二烯。

表 7 30°C , 0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0034%	0.0000%	0.0049%	0.0027%	0.0035%	0.0034%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0060%	0.0054%	0.0044%

表 8 30°C , 7000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0069%	0.0023%	0.0024%	0.0027%	0.0023%	0.0025%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0082%	0.0068%	0.0039%	0.0018%	0.0000%	0.0000%

表 9 50℃ , 0 ppm , 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0082%	0.0006%	0.0009%	0.0008%	0.0008%	0.0011%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0088%	0.0111%	0.0119%	0.0118%	0.0120%	0.0117%

表 10 50℃ 1000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0057%	0.0013%	0.0016%	0.0015%	0.0017%	0.0016%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0064%	0.0090%	0.0071%	0.0047%	0.0018%	0.0013%

表 11 70℃ 0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0024%	0.0005%	0.0006%	0.0006%	0.0010%	0.0012%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0042%	0.0133%	0.0131%	0.0124%	0.0104%	0.0096%

表 12 70℃ 1000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷

組分	時間/分鐘					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0027%	0.0013%	0.0010%	0.0008%	0.0007%	0.0003%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0049%	0.0050%	0.0027%	0.0014%	0.0009%	0.0006%

當不存在 1,1-二甲氧基甲烷時，2,5-二甲基-2,5-己二烯快速異構化為 2,5-二甲基-2,4-己二烯，之後後者以極慢速率衰減。當 1,1-二甲氧基甲烷存在於該溶液中時，2,5-二甲基-2,4-己二烯快速衰減成不同產物。

針對各條件之2-甲基-2,5-己二烯及2,5-二甲基-2,4-己二烯減少之一級速率常數列於表13中。

表 13

	[1,1-二甲氧基甲烷]/ppm	一級速率常數s-1		
		30°C	50°C	70°C
2-甲基-2,5-己二烯之減少速率常數	0	0.0015	0.007	0.0325
	1000		0.0367	0.1147
	7000	0.0581		
2,5-二甲基-2,4-己二烯之減少速率常數	0	0.0003	0.0063	0.0003
	1000		0.0365	0.0812
	7000	0.0878		

因此，1,1-二甲氧基甲烷之添加對2-甲基-2,5-己二烯及2,5-二甲基-2,4-己二烯之減少具有極大影響。

實例 5

使用兩種Lewatit 2431樹脂試樣：

A 新鮮樹脂

先後以含200 ppm氫醌(HQ)之甲醇及含100 ppm HQ之純MMA清洗樹脂製備該物質。

B 使用過之樹脂

使用曾暴露於連續流動之不純MMA中達12天之試樣。該不純MMA係衍生自由丙酸甲酯與甲醛間之縮合反應產生MMA之方法中。

以不純MMA與包含表中所示含量之順-及反-2-甲基-2,4-己二烯及100 ppm HQ之反應混合物，採用實例1之方法及於50°C下測試該兩種試樣。

各物質濃度示於表14中。

表 14

			暴露時間/分鐘					
			0	2	5	10	20	30
新鮮樹脂	0 ppm 1,1-二甲氧基甲烷	反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0035%	0.0011%	0.0004%	0.0002%	0.0000%	0.0000%
		順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0040%	0.0003%	0.0001%	0.0001%	0.0000%	0.0000%
		反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0035%	0.0022%	0.0021%	0.0016%	0.0007%	0.0002%
		順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0040%	0.0014%	0.0008%	0.0007%	0.0003%	0.0001%
使用過之樹脂	+1000 ppm 1,1-二甲氧基甲烷	反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0041%	0.0008%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
		順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0015%	0.0004%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
		反-2-甲基-2,4-己二烯	0.0041%	0.0001%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
		順-2-甲基-2,4-己二烯	0.0015%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

2-甲基己二烯之濃度隨時間之變化因其於酸性離子交換樹脂存在下達到平衡而複雜化。因此，添加不同濃度之二烯以測試衰減動力學。已發現該等濃度組合大約隨時間呈指數降低。源自添加或未添加含甲醛物質之該兩種樹脂之一級速率常數示於表15中：

表 15

動力學比較	新鮮樹脂	使用過之樹脂
不添加1,1-二甲氧基甲烷	0.5	0.09
添加1,1-二甲氧基甲烷	0.8	0.9

利用新鮮樹脂，當添加1,1-二甲氧基甲烷時，去除速率增加約50%。利用先前使用過之樹脂，在不存在1,1-二甲氧基甲烷時之去除速率極慢，僅達新鮮樹脂之17%。然而，在1,1-二甲氧基甲烷存在下，使用過之樹脂活性提高10倍，使得該活性如同新鮮樹脂一樣良好。

該實驗證明甲醛之添加對部份失活酸性離子交換樹脂特別有效。

實例 6

於大氣壓及70℃下，使含順-及反-2-甲基-2,4-己二烯及其它雜質及100 ppm HQ之MMA試樣呈液體形式通過含16 g樹脂之0.5英寸外徑不銹鋼反應器固定床。調節流動速率，使滯留時間為31.7分鐘。在引入進料後，該試樣先駐留2倍滯留時間後再收集及分析試樣。表16中比較分析順-及反-2-甲基-2,4-二甲基己二烯之組合量與含未處理MMA之物流。

表 16

	起 始	新 鮮 樹 脂		
		80 ppm HCHO	200 ppm HCHO	320 ppm HCHO
福馬林源				
1,1-二甲氧基甲烷	0.0061%	0.0005%	0.0005%	0.0000%
37%福馬林	0.0061%	0.0012%	0.0000%	0.0000%
含81.5%MeP, 10%HCHO, 6.5%甲醇, 2%其它之加工物流				
	0.0061%	0.0007%	0.0006%	0.0000%
		使用過之樹脂		
	起 始	80ppm HCHO	200 ppm HCHO	320 ppm HCHO
福馬林源				
1,1-二甲氧基甲烷	0.0061%	0.0018%	0.0017%	0.0000%
37%福馬林	0.0061%	0.0026%	0.0004%	0.0004%
含81.5%MeP, 10%HCHO, 6.5%甲醇, 2%其它之加工物流				
	0.0061%	0.0014%	0.0015%	0.0006%

該實驗證明，不論甲醛是否呈1,1-二甲氧基甲烷、福馬林或非水性之甲醛之甲醇溶液物流添加，均無差異。

實例 7

採用 750 ml Lewatit 2431 酸離子交換樹脂床，依 600 g/h 之流速處理含各種雜質及作為安定劑之 100 ppm 氫醌之不純 MMA。保持流動 62 天。在第一個 62 天期間，針對 17.5 ppm 之甲醛進料，以 ppm 計，各種雜質之平均進料及排料組成及轉化分率示於表 17 中。

表 17

	進料	排料	轉化率
異丁醛	96.1	37.4	61.1%
甲基丙烯醛	3.2	0.1	96.4%
異丁醇	50.7	27.7	45.3%
戊烯醛	8.9	0.2	97.4%
甲苯	18.9	17.6	7.1%

在較長流動期之後，其它雜質之分析示於表 18 中。

表 18

	進料	出料	平均轉化率
第120-126天			
乙基異丙烯基酮	2.7	0.0	100.0%

當長時間操作該樹脂床時，數種其它組分需要甲醛來去除。圖 1 顯示在其完全去除之前，含二乙烯基酮(DVK)之 MMA 需要超過 60 ppm 甲醛。

實例 8

以 0.15 g/ml/h 之流速，以甲醇清洗新鮮離子交換樹脂(一份 800 ml)以去除水，直到水含量降至 0.2 wt% 以下。然後，瀝乾去除過量甲醇，並依相同流速，以 MMA 清洗直

到甲醇含量降至0.2 wt%以下。然後，以2 ml/min，經80分鐘，使用於該實驗之2份體積含111 ppm二乙基酮及320 ppm甲縮醛-2(CH₃-O(CH₂O)₂CH₃)之不純MMA(相當於含180 ppm甲醛)通過樹脂試樣沖洗，以所需組分替代純MMA。將該樹脂轉移至瓶中，不純MMA試樣加在該瓶頂部及經由套管將空氣引入該試樣中使其飽和。該瓶密封，然後置於55°C油浴中。定期收集試樣分析。該分析示於表19中。

表 19

暴露於樹脂中之時間 (以小時計)	[二乙基酮]/ppm
0.0	111
0.7	103.5
2.5	102.5
3.8	95
4.8	91
5.8	110
6.3	70
8.0	66
9.5	55
11.7	31
14.75	37
15.5	38

顯然，本發明之方法導致二乙基酮大量減少。

應注意，目前或過去與本申請案之說明書相關且已對審查該說明書的公眾開放之所有論文及文件，及所有該等論文及文件之內容係以參考方式併入本文中。

該說明書中揭示之所有特徵(包括任何附加申請專利範圍、摘要及圖示)及/或因此而揭示之任何方法或過程之所有步驟可係任何組合，除了其中至少某些該等特徵及/或

步驟之相互排斥組合。

除非另外說明，否則該說明書中所揭示之各特徵(包括任何附加專利申請範圍、摘要及圖示)可被相同、等價或類似目的之替代特徵取代。因此，除非另外說明，否則所揭示之各特徵僅等價或類似特徵之通用系列中某一實例。

本發明並不受上述實施例(群)之細節限制。本發明延伸至本說明書中所揭示特徵之任何新穎特徵或任何新穎組合(包括任何附加專利申請範圍、摘要及圖示)或延伸至因此揭示之任何方法或過程之步驟之任何新穎步驟或任何新穎組合。

【圖式簡單說明】

圖1係與甲醛進料相關之去除二乙烯基酮之圖示。

103.12.12

- $$\text{R}^5\text{X} - \text{C}(\text{H}_2)_m - \text{X} - \text{C}_n - \text{R}^6$$

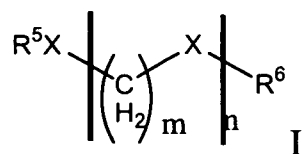
及 m 係 1 或 2。

- 1 -

或其來源在與該磺酸樹脂接觸之前先與不純的液態MMA混合。

8. 如請求項3之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該甲醛來源係替代地或另外地作為雜質存在於MMA中。
9. 如請求項3之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該MMA中之雜質係甲縮醛-2($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$)。
10. 如請求項2至9中任一項之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中甲醛或可自甲醛之合適來源中釋出之甲醛量係以相對於該液態MMA之重量為0.01至0.1重量%之間的含量存在。
11. 如請求項10之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該純化方法係於25至100°C之溫度下進行。
12. 如請求項11之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該等雜質之沸點係在MMA沸點之15°C範圍內。
13. 如請求項12之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該等雜質係選自異丁醛，其係為異丁醛或當暴露於磺酸離子交換樹脂時會產生異丁醛之化合物；視需要經取代之 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 三烯；視需要經取代之不飽和醛類及酮類；二乙基基酮；乙基乙基基酮；二乙基酮；乙基異丙基基酮；3-亞甲基-1-己烯-4-酮；甲基丙醛；異丁醇；甲苯；及戊烯醛。
14. 如請求項13之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該方法係在至少一種合適安定劑的存在下進行。
15. 如請求項14之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該純化

- 形成組合的液態物流。
17. 如請求項10之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中該甲醛因此係以0.01至0.1重量%之間之含量存在於該組合的液態物流中。
18. 如請求項15之純化甲基丙烯酸甲酯之方法，其中在連續或半連續製程中，該至少一種羧酸酯在與該磺酸樹脂接觸之前，係已存在於該不純的液態MMA物流中。
19. 一種純化甲基丙烯酸甲酯(MMA)之方法，其包括在甲醛或如下定義之式I之合適的亞甲基或伸乙基來源的存在下，使其中含雜質之液態MMA與磺酸樹脂接觸：



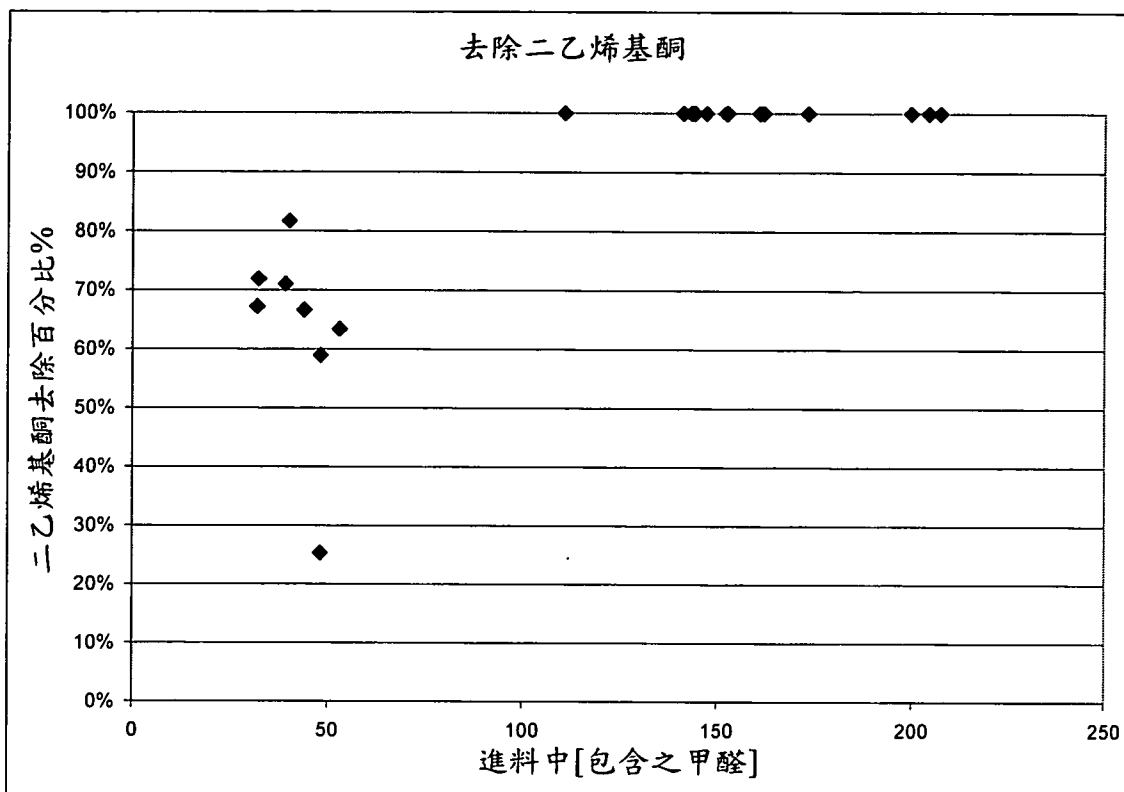
其中 R^5 及 R^6 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴或 H；

X係0；

n係1至100之整數；

及m係1或2；其中該磺酸樹脂係至少部份失活。

八、圖式：



線上處理時間/天	包含之甲醛/ppm	二乙烯基酮轉化分率/%	線上處理時間/天	包含之甲醛/ppm	二乙烯基酮轉化分率/%
115	32	67%	121	204	100%
116	32	72%	121	173	100%
116	39	71%	122	162	100%
117	40	82%	122	143	100%
117	44	67%	123	141	100%
118	48	25%	123	144	100%
118	48	59%	124	143	100%
119	53	63%	124	153	100%
119	111	100%	125	147	100%
120	200	100%	125	152	100%
120	207	100%	126	161	100%

圖 1