

公 告 本

申請日期	89 年 9 月 14 日
案 號	89118851
類 別	C07C67/54, 67/66

A4
C4

550253

(以上各欄由 本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	(甲基)丙烯酸羥烷酯之製法
	英 文	Production process for hydroxyalkyl (meth) acrylate
二、發明 人	姓 名	(1) 松本初 (2) 石田德政 (3) 新谷恭宏
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國兵庫縣姫路市網干區浜田九三一——
	住、居所	(2) 日本國兵庫縣姫路市大津區大津町三—二九， 六九—一九 (3) 日本國兵庫縣姫路市玉手二丁目四六五—五〇 八
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日本觸媒股份有限公司 株式会社日本觸媒
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋四丁目一番 一號
	代 表 人 姓 名	(1) 柳田浩

裝

訂

線

申請日期	89 年 9 月 14 日
案 號	89118851
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作人	姓 名	(4) 上岡正敏 (5) 米田幸弘
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國兵庫縣姫路市八代縁ヶ丘町六-二一
	住、居所	(5) 日本國兵庫縣姫路市飾磨區妻鹿一九七一-- 一四〇六
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

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
日本	1999 年 10 月 6 日	11-285887	☒ 有主張優先權
日本	1999 年 10 月 6 日	11-285888	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 1 月 31 日	2000-022692	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 2 月 9 日	2000-032340	☒ 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

發明詳述：

發明背景

A . 技術範圍

本發明有關一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括進行一種介於（甲基）丙烯酸與氧化烯間反應之步驟。

B . 背景技藝

關於包括進行一種介於（甲基）丙烯酸與氧化烯間反應之步驟的（甲基）丙烯酸羥烷酯製法，習知將對（甲基）丙烯酸呈莫耳數量過量之氧化烯供應至一個反應器中，如此可以抑制副產物形成，而且可以儘可能加強轉換率（例如 J P - B - 0 1 3 0 1 9 / 1 9 6 6 、 J P - B - 0 1 8 8 9 0 / 1 9 6 8 ）。此情況中，該氧化烯之未反應殘留物存在反應末端所形成之反應液體中。因此，自該反應液體分離之後，此殘留物必須拋棄，或者回收並再循環。

在減壓下藉由蒸發作用汽提該氧化烯之未反應殘留物，使之與該反應液體分離之情況下，因為溶解於該反應液體之氧化烯相當多，所以未將該反應液體置於高度真空下的話，該汽提效率差。因此，需要用以達到高度真空之真空設備所需之高成本。此外，在減壓下，因為溶解於該反應液體的氧被去除之故，該反應液體窒息聚合作用。

另一方面，回收與再循環具有經濟優點。然而，在減壓下藉由蒸發作用汽提該氧化烯之未反應殘留物情況下，

五、發明說明(2)

需要一種具有相當低溫之冷凍劑，在減壓下利用該冷凍劑冷凝該蒸發之氧化烯氣體，因此所形成之處理成本高。

因此，若以一個壓縮器，藉由壓縮至不低於常壓，冷凝在減壓下蒸發之氧化烯氣體，則可以將該冷凍劑之溫度設得較高。然而，當絕熱壓縮該氧化烯氣體時，該氣體溫度升高，使得爆炸的危險變大。

此外，JP-A-330320/1998揭示：藉由使未反應之氧化烯殘留物被吸收至(甲基)丙烯酸原料中，然後將包含該氧化乙烯之(甲基)丙烯酸再循環至該加成反應，可以有效地使用該未反應氧化烯殘留物。然而，有關其回收效率，該先前技藝稱不上達到充分令人滿意的水準。

發明摘要

A. 發明目的

本發明目的係提出一種(甲基)丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行介於(甲基)丙烯酸與一種氧化烯間之反應，並自所形成之反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，其中該製法可以安全而且有效率地汽提該氧化烯之未反應殘留物，或者可以經濟而且有效率地回收並再循環該氧化烯之未反應殘留物。

B. 發明揭示

本發明人勤勉地研究，以解決上述問題。結果，本發

五、發明說明（ 3 ）

明人想到一個概念：若（ 1 ）使用一種具有特定組成之惰性氣體作為汽提工具，則沒有爆炸的危險，而且可以減少汽提裝置中窒息聚合作用之可能性。此外，本發明人亦發現：若（ 2 ）將所形成反應液體中之（甲基）丙烯酸未反應殘留物濃度抑制至不多於特定值，則可以充分顯示本發明之效果。

此外，本發明人另外想到一個概念：在該製法另外包括：自所形成反應液體中汽提該氧化烯未反應殘留物之步驟後，使該氧化烯之未反應殘留物被吸收之步驟的情況下，若（ 3 ）將自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物步驟以及使該經汽提氧化烯被吸收步驟之間的操作壓力差異抑制至不大於特定值，則汽提效率與該吸收效率可以維持在實際使用水準，而且可以避免該未反應氧化烯殘留物爆炸的危險。

此外，為了加強該汽提效率，當該反應液體導入該汽提步驟時，通常該反應液體之溫度高為佳。然而，例如，在該包含氧化烯未反應殘留物之反應液體導入該汽提步驟之前，對彼進行加熱操作之情況中，缺點係爆炸的危險性大。因此，本發明人努力研究以尋求一種即使在汽提步驟之前不加熱該反應液體，亦可加強該汽提效率之方法。結果，本發明人想到下列兩種概念。

換言之，本發明人想到一種概念：若（ 4 ）沒有加熱即將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟，因為該反應液體顯熱之載，可以加強該汽提效率，另外

五、發明說明（ 4 ）

，沒有爆炸危險。此外，本發明人發現：若（ 5 ）加熱一部分留在該汽提步驟中之液體，然後再供應至該汽提步驟，可以提高該汽提步驟中之汽提溫度，毋需升高導入汽提步驟時之反應液體溫度，因此可以加強汽提效率而且沒有爆炸危險。

此外，發明人將其注意力放在一個事實上：在汽提步驟後另外包括吸收步驟之模式情況中，該吸收溶劑之溫度變得愈低，該氧化烯之吸收效率變得愈高，所以本發明人認為：（ A ）該吸收溶劑之固化點愈低，冷卻溫度降得愈低；以及（ B ）因為吸收氧化烯蒸氣之故，該溶劑溫度升高，因此若可以抑制此種吸收作用所致之溶劑溫度上升，亦可加強吸收效率。然後，由上述（ A ）點，本發明人發現：若（ 6 ）使用一種固化點遠低於（甲基）丙烯酸固化點（約 15℃）之（甲基）丙烯酸羥烷酯（固化點約 -70℃）作為吸收溶劑，可以將該吸收溶劑冷卻至相當低溫，另外，可以高效率回收並再循環該氧化烯。此外，由上述（ B ）點，本發明人發現：若（ 7 ）冷卻一部分來自吸收步驟之液體形成物，然後再供應至該吸收步驟，或者若（ 8 ）萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟，可以有效率地抑制該吸收溶劑溫度上升。

以上述方式完成本發明。

也就是說，根據本發明，一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧

五、發明說明（5）

化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法之特徵係，利用一種惰性氣體進行該汽提步驟，以及在0.1至5莫耳%範圍內調整該惰性氣體中之氧濃度。

根據本發明，一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之其他製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係將所形成反應液體中之（甲基）丙烯酸未反應殘留物濃度抑制至不高於10重量%。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係介於該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異不大於1,000 hPa。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係在未加熱下，將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係加熱一部分留在該汽提步驟之液體，然

五、發明說明（ 6 ）

後再次供應至該汽提步驟。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係使用一種（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液作為該吸收溶劑。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係冷卻一部分來自該吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟。

根據本發明，另一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟。

由下列詳細揭示將可更完全明瞭本發明此等與其他目的與優點。

圖式簡述

圖 1 係一流程圖，其說明使用本發明製法之一種製法實例。

五、發明說明(7)

圖 2 係一流程圖，其說明使用本發明製法之一種製法實例。

圖 3 係一流程圖，其說明使用本發明製法之一種製法實例。

圖 4 係一流程圖，其說明使用本發明製法之一種製法實例。

圖 5 係一流程圖，其說明使用本發明製法之一種製法實例。

圖 6 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（此實例中，僅使用一個吸收柱，而且冷卻一部分來自該吸收柱之液體，然後再次供應）。

圖 7 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（此實例中，僅使用一個吸收柱，而且冷卻一部分來自該吸收柱之液體，然後再次供應至該柱頂部）。

圖 8 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（此實例中，使用兩個吸收柱，而且冷卻一部分來自該底部吸收柱之液體，然後再次供應至該底部吸收柱）。

圖 9 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（此實例中，僅使用一個吸收柱，而且冷卻一部分該吸收步驟途中之液體，然後再次供應）。

圖 10 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（此實例中，使用兩個吸收柱，而且冷卻一部分或全部來自該頂部吸收柱之液體，然後再次供應至該底部吸收柱）。

圖 11 係一流程圖，其說明本發明製法之一種實例（

五、發明說明（ 8 ）

此實例中，使用兩個吸收柱，而且冷卻一部分或全部來自該頂部吸收柱之液體，然後再次供應至該頂部吸收柱與該底部吸收柱）。

（符號解釋）：

1：反應器

2：汽提柱

3：吸收柱

4：吸收柱

1 1：添加原材料用之管線

1 2：導入一種惰性氣體用之管線

1 3：萃取留在該汽提步驟液體用之管線

1 4：萃取來自該吸收步驟液體形成物用之管線

1 5：導入一種吸收溶劑用之管線

1 6：廢氣用之管線

1 7：經汽提氣體用之管線

1 8：再供應用之管線

2 1：中間槽

2 2：冷卻器

2 3：加熱器

2 4：液體再分佈器

2 5：煙囪盤

發明詳細敘述

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明（ 9 ）

下文詳細解釋本發明。

首先，如下文概略解釋一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其中根據本發明之特徵製法較為適用。

首先，於存在一種觸媒下進行介於（甲基）丙烯酸與該氧化烯之加成反應。此種加成反應中之轉換率經常低於100%，因此該反應結束時，所形成反應液體中通常存在諸如該（甲基）丙烯酸或氧化烯之未反應殘留物。因此，將上述反應液體導至自該反應液體去除諸如此等原材料未反應殘留物之步驟，然後藉由諸如蒸餾作用純化之，作為後續最終步驟，其結果係製得目標（甲基）丙烯酸羥烷酯。

進行本發明時，作為上述介於（甲基）丙烯酸與該氧化烯間反應之原材料裝填數量係：相對於每一莫耳（甲基）丙烯酸，氧化烯在1.0至2.0莫耳範圍內為佳，在1.1至1.7莫耳範圍內更佳，在1.2至1.5莫耳範圍內更佳。在氧化烯之裝填量少於1.0莫耳情況下，存在轉換率降低，而增加副產物之缺點。此外，在氧化烯之裝填量多於2莫耳情況下，存在經濟缺點。

進行本發明時，介於（甲基）丙烯酸與該氧化烯間之反應模式並無特殊限制，但是，例如可以應用連續反應、分批反應與半分批反應任何一者。

進行本發明時，用於上述介於（甲基）丙烯酸與該氧化烯間之反應的觸媒並無特殊限制，但是，例如可使用加成作用習用之均相或多相觸媒。此外，若情況需要，若以

五、發明說明（10）

將聚合抑制劑，諸如氫醌、氫醌一甲醚與吩噻嗪添加於該反應液體中。

根據本發明，該（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法特徵係上述連續製法中，在於（甲基）丙烯酸與氧化烯之反應後，以一種工具自該反應液體去除該氧化烯之未反應殘留物。下文解釋根據本發明之特徵製法。

該反應液體一來自（基）丙烯酸與該氧化烯之間加成反應的形成物一通常包含該氧化烯之未反應殘留物與是為目標產物之（甲基）丙烯酸羥烷酯。為了去除此種氧化烯之未反應殘留物，以上述方式將該反應液體導入汽提步驟中。然後，為了加強汽提效率，毀該反應液體導入汽提步驟時，通常應液體之溫度高為佳。然而，再加熱包含該氧化烯之液體會涉及爆炸的危險，因此並不理想。因此，本發明人研究以尋求一種即使於汽提步驟之前未加熱該反應液體，仍可加強該汽提效率之方法。結果，本發明人發現：若在沒有加熱下將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟，因為該反應液體顯熱之故，加強該汽提效率，此外，沒有爆炸的危險。此係本發明（甲基）丙烯酸羥烷酯製法其中之一。未經加熱直接供應至該汽提步驟模式之特定實例包括使該反應液體溫度儘可能遠離反應後溫度之狀態下，將該反應液體供應至一汽提裝置，但是其無限制。

此外，甫反應後之反應液體溫度限制在40至130℃範圍內為佳，50至90℃更佳，例如以便加強反應率

五、發明說明（11）

，並抑制副產物形成。

上述汽提裝置並無特殊限制，但是用以加強汽提效率之較佳實例包括填充柱與多層柱，諸如泡罩塔與多孔板柱。

在減壓下蒸發或是利用一種惰性氣體，當該含氧化烯反應液體被供應至該汽提裝置時，自彼汽提該氧化烯之未反應殘留物，然後拋棄該氧化烯之蒸發氣體或含氧化烯之惰性氣體—此汽提作用之形成物，或者，若情況需要，將之導入一種包含吸收溶劑之吸收裝置中。尤其是，可以大幅避免爆炸的危險，該危險係在減壓下絕熱壓縮來自氧化烯蒸發作用之氣體形成物所致之溫度升高所造成，結果可以提供安全製造方法。用於該汽提作用之惰性載體主要組份並無特殊限制，但是基於成本觀點，以氮氣為佳。然而，在僅使用諸如氮氣之惰性載體情況下，是為容易聚合化合物之含（甲基）丙烯酸羧烷酯反應液體可能在汽提裝置內發生窒息聚合作用。因此本發明人勤勉地研究，結果發現，若在 0.1 至 5 莫耳 % 特定範圍內調惰性氣體（諸如氮氣）中之氧濃度，則可充分抑制該汽提裝置中之窒息聚合作用，另外，若氧濃度在上述範圍內，則沒有爆炸的危險。可以例如藉由添加適當數量之空氣完成該氧濃度之調整。此外，於該反應液體中添加諸如氫醌、氫醌一甲醚與吩噻嗪等聚合抑制劑作為抑制該汽提裝置中窒息聚合之其他工具亦較佳，其比率係百萬分之 1 重量份數對 1 重量 % 該反應液體。

五、發明說明（12）

當該反應液體中存在（甲基）丙烯酸之未反應殘留物，以及將此種反應液體供應至該反應液體溫度保持反應後狀態下之汽提裝置情況下，該汽提裝置中之已反應液體殘留物呈相對高溫。結果，發生介於此種未反應（甲基）丙烯酸與該（甲基）丙烯酸羧烷酯間之副反應，形成一種二（甲基）丙烯酸烷二醇酯（下文稱為二酯）為其副產物。因此，為了抑制該副產物形成，將進行汽提步驟之反應液體中的（甲基）丙烯酸未反應殘留物濃度抑制在不高於10重量%為佳。

拋棄自該汽提裝置汽提之氧化烯蒸發氣體或該含氧化烯惰性氣體，或者若情況需要，供應至後續吸收裝置，然後在該吸收裝置中吸收至一種溶劑內。該吸收裝置並無特殊限制，但是對於加強吸收效率較佳之實例包括填充柱與多層柱，諸如泡罩塔與多孔板柱。此外，藉由吸收至上述吸收步驟之溶劑中回收該氧化烯，因此該吸收步驟之成本與安全性更優於藉由冷凝方法進行之習用回收步驟。

在使用惰性氣體進行汽提之情況下，於該汽提步驟或吸收步驟之後，該惰性載體必須拋棄至該系統外。拋棄全部惰性氣體在經濟上較不利，因此僅將一部分惰性氣體拋棄至該系統外，並將剩餘較大部分再循環至該汽提裝置較有經濟優勢，而且是本發明較佳模式。

在該汽提步驟後另外包括吸收步驟之模式中，不論該吸收步驟中之操作壓力高於或低於該汽提步驟中之操作壓力，該汽提步驟與吸收步驟中之操作壓力均為可操作壓力

五、發明說明 (13)

。然而，該汽提步驟中之操作壓力愈低，汽提效率愈高。此外，該吸收步驟中之操作壓力愈高，該吸收壓力愈高。因此，當該吸收步驟中之操作壓力遠高於該汽提步驟操作壓力，理論上該汽提效率與吸收效率二者均可變得更佳。然而，在吸收步驟操作壓力遠低於汽提步驟情況下，以諸如一種壓縮器絕熱壓縮包含該氧化烯之汽提氣體，如此發生溫度升高所致之爆炸危險。因此，本發明人研究有關在嚐試將汽提效率與吸收效率保持在實際使用水準之情況下，介於汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異可以降低之程度。結果，本發明人發現若該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異不大於 1, 0 0 0 h P a，則可以安全而且有效率地汽提並吸收該氧化烯。

此外，在再回收該惰性氣體情況下，必須升高該壓力，將該氣體送回（自該吸收裝置排出時）該汽提裝置。本發明人亦發現，在此種情況下，若介於該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異抑制在不大於安全汽提並吸收氧化烯之 1, 0 0 0 h P a，可以安全而且有效率地汽提並吸收該氧化烯。

如上述，為達到安全而且有效率地汽提該未反應氧化烯目的，本發明之（甲基）丙烯酸羥烷酯製法特徵係分別為下列四種模式，其中：（1）使用一種惰性氣體進行該汽提步驟，並在 0 . 1 至 5 莫耳 % 範圍內調整該惰性氣體中之氧濃度；（2）將所形成反應液體中之（甲基）丙烯酸未反應殘留物濃度抑制至不大於 1 0 重量 %；（3）將

五、發明說明 (14)

介於該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異抑制在不大於 1, 000 hPa ; 以及 (4) 在未經加熱下，將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟。然而，本發明人研究以尋求一種即使在汽提步驟前不加熱該反應液體，亦可加強該汽提效率之方法。結果，本發明完成下列其他本發明製法 (5)。

也就是說，根據本發明，(甲基) 丙烯酸羥烷酯之其他製法 (5) 包括步驟：進行一種介於 (甲基) 丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係加熱一部分留在該汽提步驟之液體，然後再次供應至該汽提步驟。

若根據此方法，加熱一部分留在該汽提步驟之液體，然後再次供應至該汽提步驟，可以提高該汽提步驟之汽提溫度，因此可以加強汽提效率。此外，留在該汽提步驟之液體中的氧化烯含量相當低，因此即使加熱該液體，亦不會有爆炸的危險。

此外，使用此種方法，可以藉由加熱與再供應留在該汽提步驟之液體，以提高該汽提步驟中之汽提溫度，因此將該反應液體導入汽提步驟時，具有不必事先將該反應液體溫度提高至汽提所需溫度之優點。也就是說，來自該反應之反應液體形成物毋需加熱即可直接供應至該汽提步驟，或是貯存在諸如具有一種冷卻裝置之中間槽中，然後於該反應液體之溫度降低後供應至該汽提步驟。當然，於導入該汽提步驟之前，一旦以諸如中間槽冷卻，即將該反應

五、發明說明（15）

液體加熱至沒有爆炸危險，以及可以明顯認知該汽提效率改善，以致於可以補足該加熱操作能源成本之程度。較佳模式係在未經加熱下，將來自該反應之反應液體形成物供應至該汽提步驟，更佳模式係將來自該反應之反應液體形成物貯存於具有冷卻裝置之中間槽，然後於該反應液體溫度降低後供應至該汽提步驟。

以上述方式，藉由將上述中間槽置於反應器與該汽提步驟間，降低來自該反應反應液體形成物溫度之情況下，該溫度降至不高於40℃為佳，降至10至40℃範圍內為佳，降至15至35℃範圍內更佳，降至20至30℃範圍內特佳。

此外，加熱留在該汽提步驟中之液體，如此該溫度可升高至40至80℃範圍內為佳，升高至50至70℃範圍內更佳，升高至60至70℃範圍內更佳。在加熱後該液體溫度低於40℃之情況中，未見到足夠之汽提效率改善。在加熱後液體溫度高於80℃情況中，存在容易發生爆炸或是汽提步驟中副產物增加等問題之缺點。

上述加熱作用用之加熱器種類並無特殊限制，但是其實例包括殼管式熱交換器、螺旋式熱交換器、板式熱交換器與雙管式熱交換器。

在加熱一部分留在該汽提步驟液體，然後再次供應至該汽提步驟之情況下，作為再次供應之液體數量必須可供應充分改善汽提效率所需之熱量。此種數量在供應至該汽提步驟反應液體數量0.1至20倍範圍內為佳，以

五、發明說明（16）

0.3 至 10 倍更佳，0.5 至 5 倍更佳。

圖 1 至 5 分別顯示使用上述本發明（甲基）丙烯酸羥烷酯製法（1）至（5）之製法流程圖實例。當然，使用該根據本發明製法之製造方法並不限於此。

此外，如下述，為達到經濟而有效率地回收與再循環氧化烯未反應殘留物之目的，本發明之（甲基）丙烯酸羥烷酯製法特徵分別為下列模式（6）至（8），前述中該製法另外包括吸收步驟。

製法（6）—其為本發明製法之一一的特徵係使用一種（甲基）丙烯酸羥烷酯作為該氧化烯未反應殘留物之吸收溶劑。與（甲基）丙烯酸相較時，該（甲基）丙烯酸羥烷酯具有更優良之吸收氧化烯能力，因此作為吸收溶劑更優良。此外，吸收期間該吸收溫度愈低，吸收效率愈佳。然而，例如（甲基）丙烯酸之固化點高至 15℃，所以實質上無法將（甲基）丙烯酸之吸收溫度設在不高於 20℃。然而，（甲基）丙烯酸羥烷酯之固化點低至約 -70℃，所以（甲基）丙烯酸羥烷酯之吸收溫度可以低至不高於 20℃，甚至低至相當低溫。本方法中，作為吸收溶劑之（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液中，（甲基）丙烯酸羥烷酯對其他組份之比率並無特殊限制，但是若降低吸收溫度是唯一目的，則該（甲基）丙烯酸羥烷酯比率愈高愈佳。此外，該方法中，作為吸收溶劑（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液中，該（甲基）丙烯酸羥烷酯以外之組份種類並無特殊限制，但是可使用諸如（甲基）丙烯酸、水、苯、甲苯與二甲

五、發明說明（ 17）

苯等組份任何一者。

吸收該氧化烯之後，若情況需要，可以對作為本發明吸收溶劑之（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液進行適當（甲基）丙烯酸或氧化烯添加作用，然後再循環之，作為製造該（甲基）丙烯酸羥烷酯之原材料。或者，可以自該溶劑分離氧化烯，然後作為製造其他氧化烯衍生物方法之原材料。

根據本發明其他製法（ 7 ），其特徵係冷卻一部分來自吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟。

若氧化烯蒸氣被吸收至該溶劑，該氧化烯蒸發作用之潛熱致使該溶劑溫度升高，因此吸收效率變差。所以，若冷卻一部分來自吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟，可以抑制該溶劑溫度升高，因此可以加強吸收效率。

特別是，在吸收步驟中僅使用一個吸收柱情況下，例如圖 6 與圖 7 所示，使一部分來自該吸收柱底部之液體（因為吸收氧化烯之故，該液體溫度升高）通過一個冷卻器，以降低該液體溫度，然後將所形成液體再次供應至該吸收柱。此外，在吸收步驟中使用兩個以上吸收柱之情況下，如圖 8（兩個吸收柱實例）所示，將一部分來自底部吸收柱之液體（因為吸收氧化烯之故，該液體溫度升高）通過一個冷卻器，以降低該液體溫度，然後將所形成液體再次供應至一個吸收柱。此實例中，再次供應該液體之吸收柱可為圖 8 所示之底部吸收柱，或者可為其他吸收柱。

該吸收溶劑實例包括（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液、（

五、發明說明（18）

甲基）丙烯酸、水、苯、甲苯與二甲苯。然而，因為（甲基）丙烯酸癸烷酯吸收氧化烯之能力優良之故，以其為佳。

當來自該吸收作用且再次供應至該吸收柱之液體形成物數量大於吸收溶劑（圖6至8之管線15）時，進一步加強吸收效率。然而，在上述液體數量太大情況下，冷卻所需之泵容量與熱量增加太多，所以需要鉅量能源，因而存在經濟缺點。因此，實際上，來自吸收作用而且再次供應至該吸收柱之液體形成物數量不大於該吸收溶劑數量100倍為佳，不大於50倍更佳，不大於10倍特佳。

此製法中，該液體係藉由該冷卻器冷卻後再供應時，該液體溫度在0至40℃範圍內為佳，在5至30℃範圍內更佳，在10至20℃範圍內特佳。在溫度高於40℃情況下，存在無法充分抑制吸收溶劑溫度升高之缺點。此外，在溫度低於0℃情況下，存在冷卻需要鉅額成本之經濟缺點。此外，該冷卻器種類並無特殊限制，但是其實例包括殼管式熱交換器、螺旋式熱交換器、板式熱交換器與雙管式熱交換器。

本發明另一製法（8）之特徵係萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟。

如前文解釋，若氧化烯蒸氣被吸入該溶劑，因為氧化烯蒸發之潛熱緣故，該溶劑溫度升高，因此吸收效率變差。因此，若萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，

五、發明說明（19）

然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟，則可以抑制該溶劑溫度上升，如此可以加強吸收效率。

特別是，在吸收步驟僅使用一個吸收柱情況下，例如圖 9 所示，使一部分自吸收柱中途部分萃取之吸收液體（因為吸收氧化烯之故，該液體溫度升高）通過一個冷卻器，以降低該液體溫度，然後將所形成液體再次供應至該吸收柱。此外，在吸收步驟中使用兩個以上吸收柱之情況下，如圖 10（兩個吸收柱實例）所示，將一部分或全部自頂部吸收柱底部萃取之液體（因為吸收氧化烯之故，該液體溫度升高）通過一個冷卻器，以降低該液體溫度，然後將所形成液體再次供應至一個吸收柱。此實例中，萃取該吸收液體之吸收柱可為任何吸收柱，再次供應該液體之吸收柱可為圖 8 所示之底部吸收柱，或者可為其他吸收柱。

該吸收溶劑實例包括（甲基）丙烯酸羥烷酯、（甲基）丙烯酸、水、苯、甲苯與二甲苯。然而，因為（甲基）丙烯酸羥烷酯吸收氧化烯之能力優良之故，以其為佳。

在將萃取自吸收柱途中部分之液體再次供應至高於萃取開口部分（圖 11）之情況下，當該再次供應液體數量多於甫供應至頂部吸收柱頂部之吸收溶劑（圖 9 至 11 中之管線 15）數量時，更進一步加強該吸收效率。然而，在上述液體數量太大之情況下，冷卻所需之泵容量與熱量增加太多，所以需要鉅量能源，因而存在經濟缺點。因此，實際上，來自吸收作用而且再次供應至該吸收柱之液體形成物數量不大於該吸收溶劑數量 100 倍為佳，不大於

五、發明說明（20）

50 倍更佳，不大於 10 倍特佳。

此製法中，該液體係藉由該冷卻器冷卻後再供應時，該液體溫度在 0 至 40℃ 範圍內為佳，在 5 至 30℃ 範圍內更佳，在 10 至 20℃ 範圍內特佳。在溫度高於 40℃ 情況下，存在無法充分抑制吸收溶劑溫度升高之缺點。此外，在溫度低於 0℃ 情況下，存在冷卻需要鉅額成本之經濟缺點。此外，該冷卻器種類並無特殊限制，但是其實例包括殼管式熱交換器、螺旋式熱交換器、板式熱交換器與雙管式熱交換器。

如上述，本發明（甲基）丙烯酸羥烷酯製法之特徵分別為下列模式（1）至（8）。此外，此等製法（1）至（8）可以適當地彼此併用。

（1）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法之特徵係，利用一種惰性氣體進行該汽提步驟，以及其中在 0.1 至 5 莫耳 % 範圍內調整該惰性氣體中之氧濃度。

（2）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係將所形成反應液體中之（甲基）丙烯酸未反應殘留物濃度抑制至不高於 10 重量 %。

（3）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步

五、發明說明（21）

驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係介於該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異不大於 1, 0 0 0 h P a。

（4）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係在未加熱下，將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟。

（5）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係加熱一部分留在該汽提步驟之液體，然後再次供應至該汽提步驟。

（6）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係使用一種（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液作為該吸收溶劑。

（7）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係冷卻一

五、發明說明（22）

部分來自該吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟。

（8）一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟。

（本發明效果與優點）：

本發明提出一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於（甲基）丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，其中該方法可以安全而且有效率地汽提該氧化烯之未反應殘留物，或者可以經濟而且有效率地回收並再循環該氧化烯之未反應殘留物。

較佳具體實例詳述

下文，以某些較佳具體實例之下列實施例與非根據本發明之對照實例比較更明確地說明本發明。然而，本發明不受限於某些較佳具體實例之下述實例。

下文，藉由舉例製造（甲基）丙烯酸羥乙酯之反應說明本發明。

五、發明說明（23）

（實施例1）：

在一個備有攪拌葉輪之壓熱器中裝入480毫升之陰離子交換樹脂（DIAION PA316，由三菱化學公司所製）作為觸媒，其中該陰離子交換樹脂呈水潤脹狀態。然後，將229克／小時之氧化乙烯與288克／小時之丙烯酸（氧化乙烯／丙烯酸之莫耳比＝1.3）連續供應至該壓熱器，在反應溫度為70℃以及逗留時間為4.1小時之條件下進行反應。反應期間之壓力約4,200 hPa。分析來自該壓熱器出口之反應液體，未反應丙烯酸之含量、未反應氧化乙烯之含量、丙烯酸之轉換率以及氧化乙烯之轉換率結果分別為5.6重量%、13.4重量%、90.0重量%與69.8重量%。至於副產物，二酯之含量為0.22重量%，而一丙烯酸二甘醇酯之含量為2.2重量%。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為1,053 hPa，柱直徑為32毫米，高度為30厘米，並以72克／小時，自該柱底部將氧濃度調至3莫耳%之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為1,013 hPa，柱直徑為32毫米，高度為20厘米，並自該柱頂部，以288克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以10℃供應該吸收液體。分析來自該汽提柱底部之液體，氧化乙烯含量之結果為1.5重量%。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為87.9%。此外，

五、發明說明（24）

未看到二酯增加。取樣該汽提柱頂部氣體，然後在2升之耐壓容器下施加300瓦點火能量，但是未發生爆炸。分析來自該柱底部之吸收液體，該氧化乙烯含量之結果為15.6重量%。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為76.7%。此實例中，該汽提柱或吸收柱中未看到聚合物形成。以上述方式，可以安全地進行安定操作。

（實施例2）：

除了將211克／小時之氧化乙烯與288克／小時之丙烯酸（氧化乙烯／丙烯酸之莫耳比=1.2）連續供應至該壓熱器，該反應溫度為70℃以及逗留時間為3.9小時之外，以實施例1之相同方式進行製造丙烯酸經乙酯之反應。分析來自該壓熱器出口之反應液體，未反應丙烯酸之含量、未反應氧化乙烯之含量、丙烯酸之轉換率以及氧化乙烯之轉換率結果分別為11.5重量%、13.7重量%、80.0重量%與67.6重量%。至於副產物，二酯之含量為0.21重量%，而一丙烯酸二甘醇酯之含量為2.2重量%。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為1,053 hPa，柱直徑為32毫米，高度為30厘米，並以72克／小時，自該柱底部將氧濃度調至3莫耳%之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。此實例中，分析來自該汽提柱之液體，二酯含量之結果係0.24重量%，其略高於反應液體，但是在作為產物

五、發明說明（25）

之可接受範圍內。

（實施例 3）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1,053 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，並以 72 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 0.1 莫耳 % 之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1,013 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 20 厘米，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 10℃ 供應該吸收液體。此實例中，該汽提柱或吸收柱中未看到聚合物形成。

（實施例 4）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1,053 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，並以 72 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳 % 之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1,013 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 20 厘米

五、發明說明（26）

，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 20℃ 供應該吸收液體。分析來自該柱底部之吸收液體，氧化乙烯含量之結果為 14.2 重量％。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 69.0％。

（實施例 5）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1.053 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，並以 72 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳％之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1.013 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 20 厘米，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 10℃ 供應該吸收液體。此外，以 144 克／小時之速率，將一部分吸收柱底部液體冷卻至 10℃，然後再次供應至該吸收柱頂部下 10 厘米處。分析來自該柱底部之吸收液體，氧化乙烯含量之結果為 16.8 重量％。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 84.2％。

（實施例 6）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的

五、發明說明 (27)

反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1, 0 5 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 3 0 厘米，並以 7 2 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳％之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1, 0 1 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 2 0 厘米，並自該柱頂部，以 2 8 8 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 1 0 ℃ 供應該吸收液體。以 1 4 4 克／小時之速率，經由該煙囪盤自該吸收柱萃取一部分液體，然後冷卻至 1 0 ℃，然後再次供應至該吸收柱頂部下 1 0 厘米處。分析來自該柱底部之吸收液體，氧化乙烯含量之結果為 1 6 . 9 重量％。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 8 4 . 4 ％。

(實施例 7)：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1, 0 5 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 3 0 厘米，並以 7 2 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳％之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1, 0 1 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 2 0 厘米

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（28）

，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸作為吸收液體。以 20℃ 供應該吸收液體。此外，以 144 克／小時之速率，將一部分吸收柱底部液體冷卻至 20℃，然後再次供應至該吸收柱頂部下 10 厘米處。分析來自該柱底部之吸收液體，氧化乙烯含量之結果為 14.8 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 72.5%。

（實施例 8）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1.053 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，並以 72 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳%之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1.013 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 20 厘米，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸作為吸收液體。以 20℃ 供應該吸收液體。以 144 克／小時之速率，經由該煙囪盤自該吸收柱萃取一部分液體，然後冷卻至 20℃，然後再次供應至該吸收柱頂部下 10 厘米處。分析來自該柱底部之吸收液體，氧化乙烯含量之結果為 14.9 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 72.7%。

五、發明說明（29）

（實施例 9）：

在一個備有攪拌葉輪之壓熱器中裝入 1,152 克丙烯酸，然後於其中添加 6.9 克鐵粉，並溶解作為觸媒。將所形成溶液加熱至 70℃，然後在 2 小時期間，於其中添加 776 克氧化乙烯（氧化乙烯／丙烯酸之莫耳比 = 1.1），之後仍於 70℃ 下進行該反應兩小時。反應期間之壓力約 3,920 hPa。分析來自該壓熱器出口之反應液體，未反應丙烯酸之含量、未反應氧化乙烯之含量、丙烯酸之轉換率以及氧化乙烯之轉換率結果分別為 0.06 重量%、0.8 重量%、99.9 重量%與 98.0 重量%。至於副產物，二酯之含量為 0.22 重量%。在 4 小時期間，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 5.3 hPa，柱直徑為 40 毫米，高度為 30 厘米，並以 0.4 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳%之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。分析來自該柱底部之液體，該氧化乙烯含量之結果為 0.04 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為 95.0%。此外，該汽提柱中未看到聚合物形成。以上述方式，可以安全地進行安定操作。

（實施例 10）：

以實施例 9 之相同方式進行製造丙烯酸羥乙酯的反應，並將該反應液體輸送至一個中間槽。該中間槽內之液體溫度保持 20℃。在 4 小時期間，將該中間槽內之液體供

五、發明說明（30）

應至一個汽提柱頂部，其中該汽提柱之操作壓力為 5 . 3 h P a ，柱直徑為 4 0 毫米，高度為 3 0 厘米，此外，以 2 8 8 克／小時之速率，自該汽提柱底部萃取一部分該柱底部液體，然後加熱至 8 0 ℃，然後自該柱頂部供應，同時自該柱底部供應氧濃度調至 3 莫耳％之氮氣，以進行汽提步驟。分析來自該汽提柱底部之液體，該氧化乙烯含量之結果為 0 . 0 4 重量％。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為 9 5 . 0 ％。此外，該汽提柱中未看到聚合物形成。以上述方式，可以安全地進行安定操作。

（實施例 1 1 ）：

以實施例 9 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離之後，將該反應液體輸送至一個中間槽。該中間槽內之液體溫度保持 2 0 ℃。將該中間槽內之液體連續供應至一個汽提柱頂部，其中該汽提柱之操作壓力為 1 , 0 5 3 h P a ，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 3 0 厘米，此外，以 2 8 8 克／小時之速率，自該汽提柱底部萃取一部分該柱底部液體，然後加熱至 8 0 ℃，然後自該柱頂部供應，同時以 7 2 克／小時，自該柱底部供應氧濃度調至 3 莫耳％之氮氣，以進行汽提步驟。分析來自該汽提柱底部之液體，該氧化乙烯含量之結果為 1 . 5 重量％。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為 8 7 . 9 ％。此外，未看到二酯增加。此實例中，該汽提柱中未看到聚合物形成。以上述方式，可以安全地進行安

五、發明說明 (31)

定操作。

(對照實例 1) :

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1, 0 5 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 3 0 厘米，並以 7 2 克／小時自該柱底部供應氮氣，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1, 0 1 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 2 0 厘米，並自該柱頂部，以 2 8 8 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 1 0 ℃ 供應該吸收液體。此實例中，因為該汽提柱中形成約 3 克聚合物，該汽提柱被該聚合物阻塞，所以於約 3 小時時停止該操作。

(對照實例 2) :

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1, 0 5 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 3 0 厘米，並以 7 2 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 1 0 莫耳 % 之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為 1, 0 1 3 h P a，柱直徑為 3 2 毫米，高度為 2 0 厘米

五、發明說明（32）

，並自該柱頂部，以 288 克／小時供應丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 10℃ 供應該吸收液體。取樣該汽提柱頂部氣體，然後在一個 2 升耐壓容器中施加 300 瓦點火能量，結果因為溫度驟升，而發生爆炸。

（對照實例 3）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 27 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，但是不自該柱底部供應氮氣分析來自該汽提柱底部之液體，氧化乙烯含量之結果為 2.9 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為 76.6%。此外，此實例中，因為該汽提柱中形成約 3 克聚合物，該汽提柱被該聚合物阻塞，所以於約 5 小時時停止該操作。

（對照實例 4）：

以實施例 1 之相同方式連續進行製造丙烯酸羥乙酯的反應。與該陰離子交換樹脂分離後，自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱，其中該汽提柱之操作壓力為 1,053 hPa，柱直徑為 32 毫米，高度為 30 厘米，並以 72 克／小時，自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳%之氮氣供應至其中，以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部，其中該吸收柱之操作壓力為

五、發明說明 (33)

1 , 0 1 3 h P a , 柱直徑為 3 2 毫米 , 高度為 2 0 厘米 , 同時並自該柱頂部 , 以 2 8 8 克 / 小時供應丙烯酸作為吸收液體。以 2 0 ℃ 供應該吸收液體。分析來自該柱底部之吸收液體 , 氧化乙烯含量之結果為 1 3 . 5 重量 % 。此相當於未反應氧化乙烯之吸收效率為 6 5 . 0 % 。

(實施例 1 2) :

除了將 2 2 0 克 / 小時之氧化乙烯與 2 8 8 克 / 小時之丙烯酸 (氧化乙烯 / 丙烯酸之莫耳比 = 1 . 2 5) 連續供應至該壓熱器之外 , 以實施例 1 之相同方式進行該反應。分析來自該壓熱器出口之反應液體 , 未反應丙烯酸之含量、未反應氧化乙烯之含量、丙烯酸之轉換率以及氧化乙烯之轉換率結果分別為 7 . 9 重量 % 、 1 3 . 2 重量 % 、 8 6 . 0 重量 % 與 6 9 . 6 重量 % 。至於副產物 , 二酯之含量為 0 . 2 2 重量 % , 而一丙烯酸二甘醇酯之含量為 2 . 2 重量 % 。

其次 , 自該壓熱器出口取樣 5 0 克該液體 , 然後置入一個玻璃螺管。該管浸入一個 7 0 ℃ 油槽 2 小時後 , 分析該管內之取樣液體 , 聚酯含量之結果為 0 . 2 3 重量 % , 其略高於反應液體中之含量 , 但是在可接受範圍內。

在不違背本發明精神與範圍下 , 可改變其各種細節。此外 , 本發明較佳具體實例之前述敘述僅供說明 , 其沒有限制由附錄申請專利範圍與其相等物所界定之本發明的用途。

四、中文發明摘要(發明之名稱：(甲基)丙烯酸羥烷酯之製法)

一種(甲基)丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：進行一種介於(甲基)丙烯酸與一種氧化烯之間的反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，其中：

(1) 該汽提步驟係使用一種惰性氣體進行，該惰性載體中之氧濃度在0.1至5莫耳%範圍內調整；(2) 將所形成反應液體中之未反應(甲基)丙烯酸濃度抑制至不高於10重量%；(3) 將汽提步驟以及使一種溶劑吸收該經汽提氧化烯之汽提步驟間之操作壓力差異抑制至不大於1,000 hPa；(4) 將該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟，而且不加熱；(5) 加熱一部分留在該汽提步驟中之液體，然後再次供應至該汽提步驟；(6) 使用一種(甲基)丙烯酸羥烷酯溶液作為該吸收溶劑；(7) 冷卻一部分來自該吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟；或(8) 萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟。

英文發明摘要(發明之名稱 PRODUCTION PROCESS FOR HYDROXYALKYL (METH)ACRYLATE

A production process for a hydroxyalkyl (meth)acrylate, which comprises the steps of carrying out a reaction between (meth)acrylic acid and an alkylene oxide and stripping the unreacted residue of the alkylene oxide from the resultant reaction liquid, wherein: (1) the stripping step is performed by use of an inert gas, and the concentration of oxygen in the inert gas is adjusted in the range of 0.1 to 5 mol %; (2) the concentration of the unreacted residue of the (meth)acrylic acid in the resultant reaction liquid is suppressed to not higher than 10 weight %; (3) the difference in operational pressure between the stripping step and the absorption step of causing a solvent to absorb the stripped alkylene oxide is suppressed to not more than 1,000 hPa; (4) the reaction liquid resultant from the reaction is directly supplied to the stripping step without being heated; (5) a part of the liquid left behind in the stripping step is heated and then supplied to the stripping step again; (6) a hydroxyalkyl (meth)acrylate solution is used as the absorbing solvent; (7) a part of the liquid resultant from the absorption step is cooled and then supplied to the absorption step again; or (8) a part or the whole of the absorbing liquid which is on the way of the absorption step is extracted and then cooled and then supplied to the absorption step again.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

圖 1

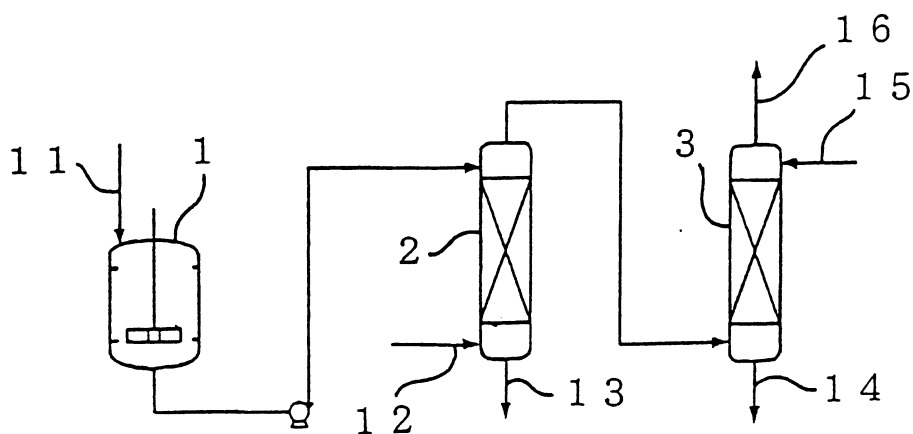


圖 2

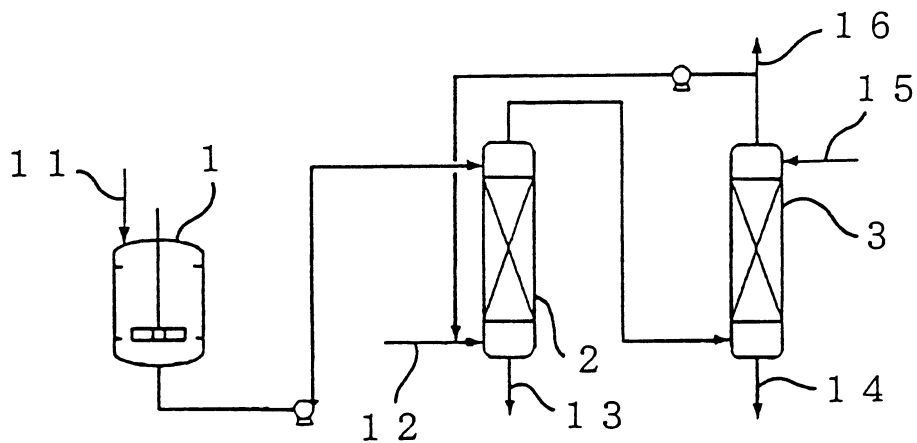


圖 3

99284

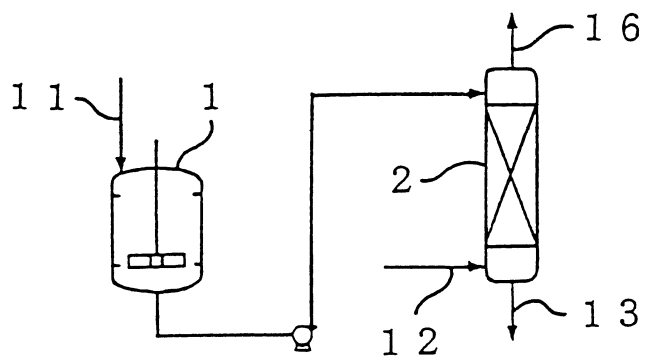


圖 4

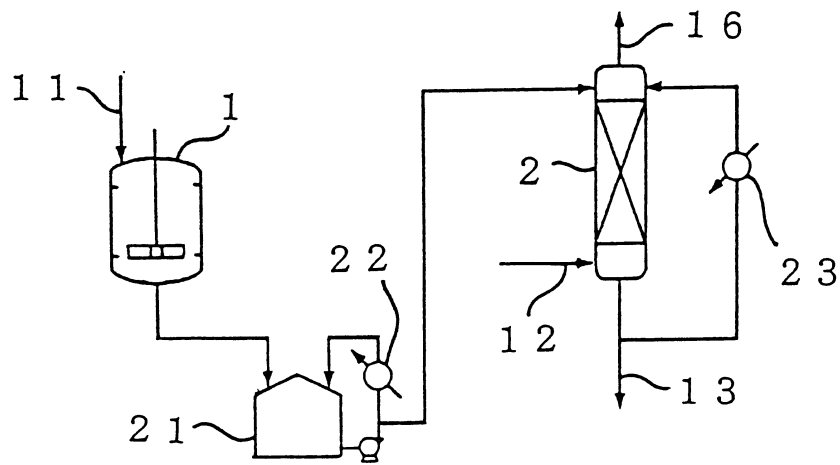


圖 5

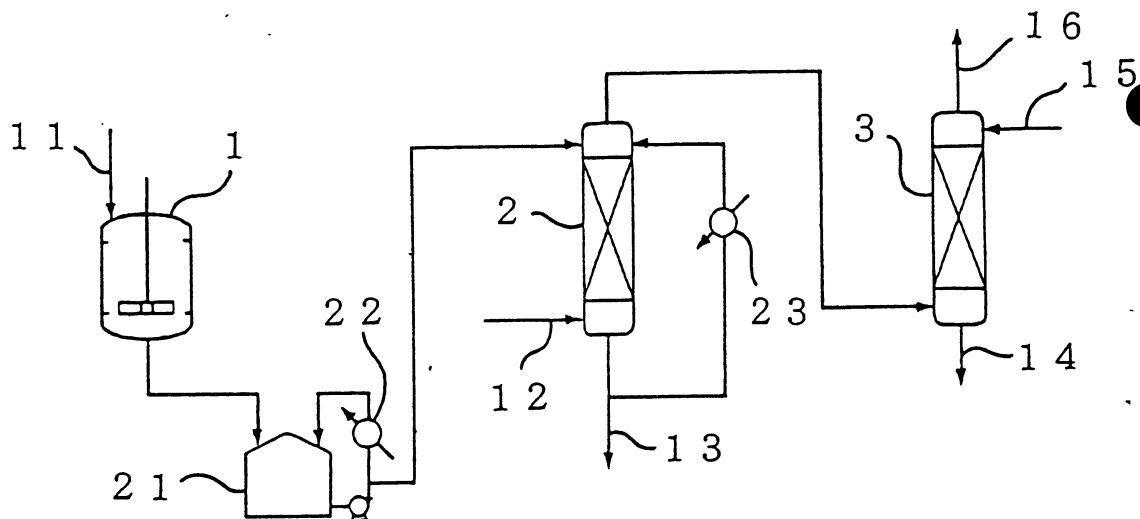


圖 6

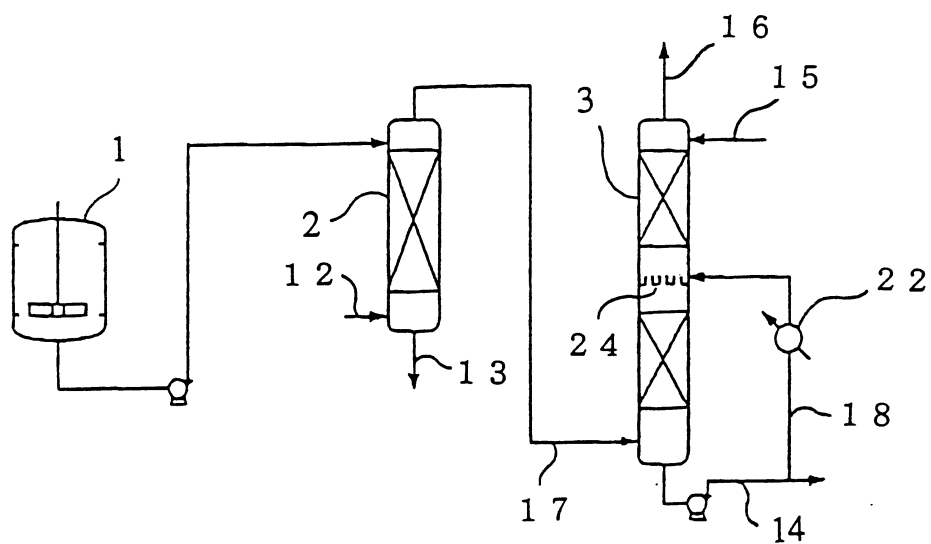


圖 7

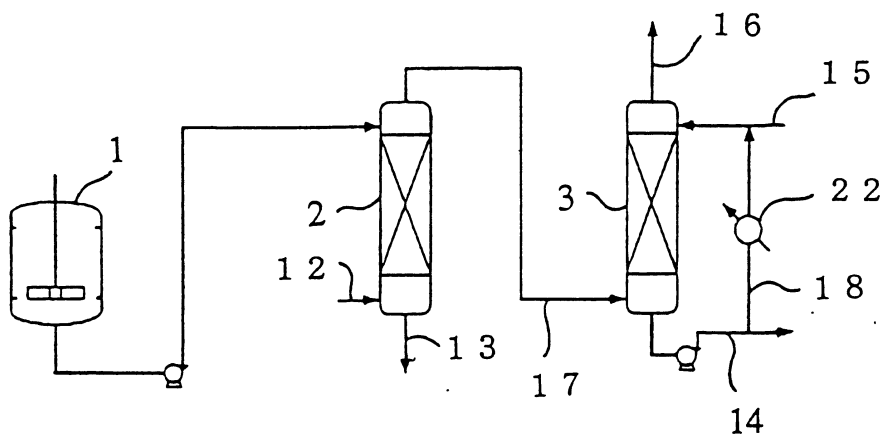


圖 8

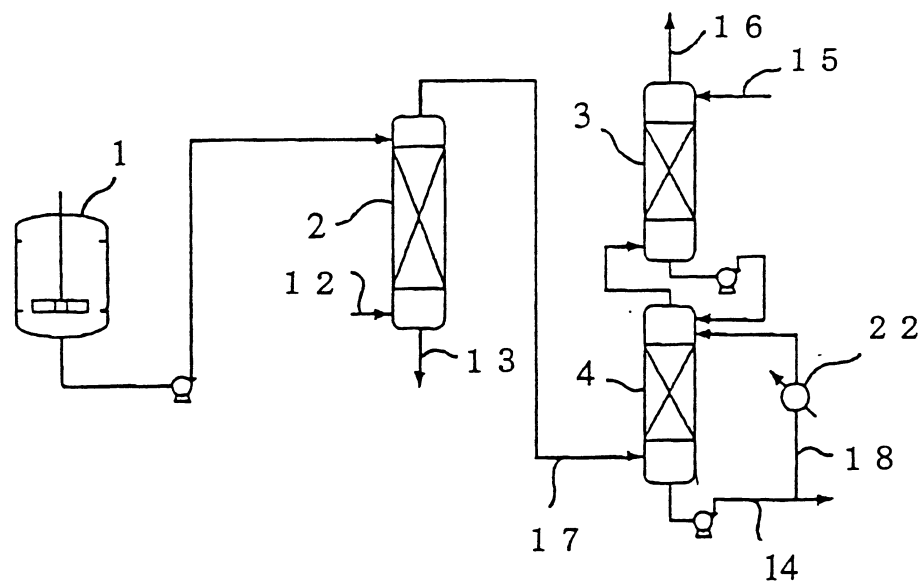


圖 9

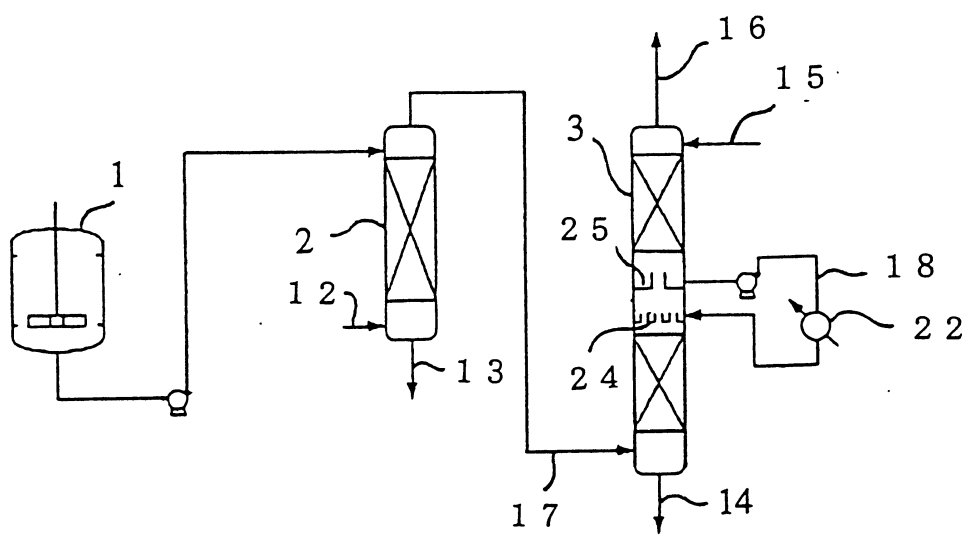


圖 10

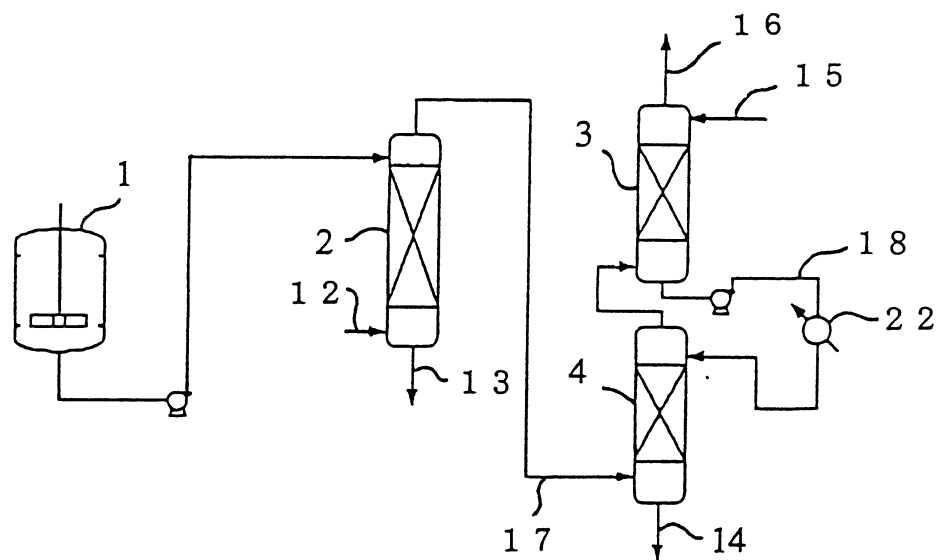
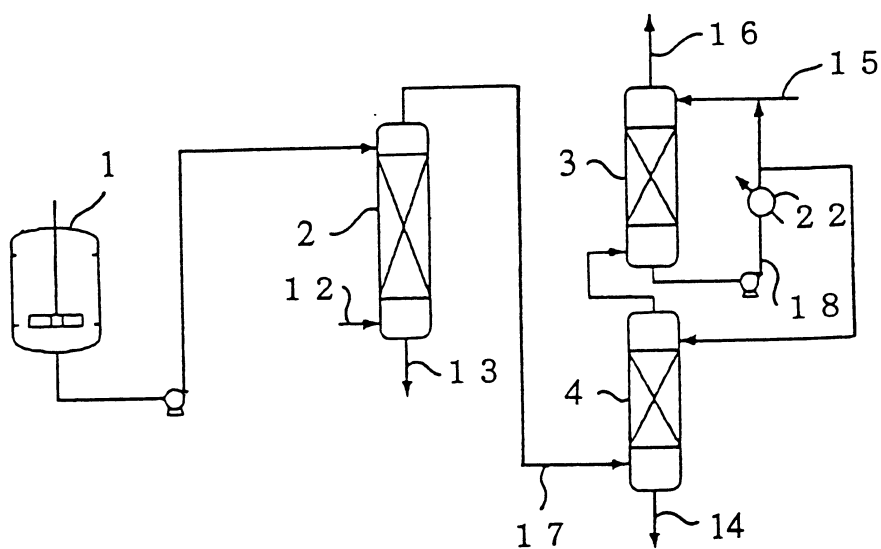


圖 11



六、申請專利範圍

附件:2(A)

第 89118851 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

修正
民國 94 年 7 月 29 日修正
補充

1. 一種 (甲基) 丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：
令 (甲基) 丙烯酸與氧化烯進行反應，並自所形成之反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法之特徵係使用一種惰性氣體進行汽提步驟，及在 0.1 至 5 莫耳 % 範圍內調整該惰性氣體內之氧濃度，及將所形成反應液體中之 (甲基) 丙烯酸未反應殘留物濃度抑制在不高於 10 重量 %，及該汽提步驟與吸收步驟間之操作壓力差異不大於 1,000 hPa。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中該惰性氣體係於汽提步驟中使用，然後再循環至該汽提步驟。

3. 一種 (甲基) 丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：
令 (甲基) 丙烯酸與氧化烯進行反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係在未加熱下，將來自該反應之反應液體形成物直接供應至該汽提步驟。

4. 一種 (甲基) 丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：
令 (甲基) 丙烯酸與氧化烯進行反應，並自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物，該製法特徵係加熱一部分留在該汽提步驟之液體，然後再次供應至該汽提步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

5 . 如申請專利範圍第4項之製法，其中在沒有加熱下，將來自該反應之反應液體形成物供應至該汽提步驟。

6 . 一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：令（甲基）丙烯酸與氧化烯進行反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係使用一種（甲基）丙烯酸羥烷酯溶液作為該吸收溶劑。

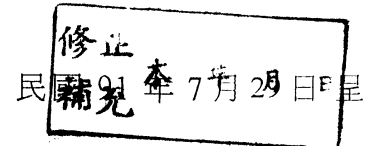
7 . 一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：令（甲基）丙烯酸與氧化烯進行反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係冷卻一部分來自該吸收步驟之液體形成物，然後再次供應至該吸收步驟。

8 . 一種（甲基）丙烯酸羥烷酯之製法，其包括步驟：令（甲基）丙烯酸與氧化烯進行反應；自所形成反應液體汽提該氧化烯之未反應殘留物；並使一種溶劑吸收該經汽提之氧化烯；該製法特徵係萃取一部分或全部吸收步驟途中之吸收液體，然後冷卻，然後再次供應至該吸收步驟。

附件:1(A)

第 89118851 號專利申請案

中文補充資料



〔補充實施〕

在一個備有攪拌葉輪之壓熱器中裝入 480 毫升之陰離子交換樹脂 (DIAION PA316, 由三菱化學公司所製) 作為觸媒, 其中該陰離子交換樹脂呈水潤脹狀態。然後, 將 207 克/小時之氧化乙烯與 310 克/小時之甲基丙烯酸 (氧化乙烯/甲基丙烯酸之莫耳比 = 1.3) 連續供應至該壓熱器, 在反應溫度為 70 °C 以及逗留時間為 4.1 小時之條件下進行反應。反應期間之壓力約 4,200 hPa。分析來自該壓熱器出口之反應液體, 未反應甲基丙烯酸之含量、未反應氧化乙烯之含量、甲基丙烯酸之轉換率以及氧化乙烯之轉換率結果分別為 6.0 重量%、12.1 重量%、90.0 重量% 與 69.8 重量%。至於副產物, 二酯之含量為 0.22 重量%, 而二甘醇單甲基丙烯酸酯之含量為 2.2 重量%。與該陰離子交換樹脂分離後, 自一個汽提柱頂部將該反應液體供應至該柱, 其中該汽提柱之操作壓力為 1,053 hPa, 柱直徑為 32 毫米, 高度為 30 厘米, 並以 72 克/小時, 自該柱底部將氧濃度調至 3 莫耳% 之氮氣供應至其中, 以進行汽提步驟。將該汽提柱頂部氣體供應至一吸收柱底部, 其中該吸收柱之操作壓力為 1,013 hPa, 柱直徑為 32 毫米, 高度為 20 厘米, 並自該柱頂部, 以 288 克/小時供應甲基丙烯酸羥乙酯作為吸收液體。以 10 °C 供應該吸收液體。分析來自該汽提柱底部之液體, 氧化乙烯含量之結果為 1.3 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之汽提效率為 87.9%。此外, 未看到二酯增加。取樣該汽提柱頂部氣體, 然後在 2 升之耐壓容器下施加 300 瓦點火能量, 但是未發生爆炸。分析來自該柱底部之吸收液體, 該氧化乙烯含量之結果為 14.2 重量%。此相當於未反應氧化乙烯之回收效率為 76.7%。此實例中, 該汽提柱或吸收柱中未看到聚合物形成。以上述方式, 可以安全地進行安定操作。