



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219357 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100132288

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C29/38 (2006.01)

C07C29/78 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/20 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/07 日本

2010-200087

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：松本正美 MATSUMOTO, MASAMI (JP)；滋田浩彰 SHIGETA, HIROAKI (JP)；中
川望 NAKAGAWA, NOZOMI (JP)；葛原幾多郎 KUZUHARA, IKUTARO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

二三羥甲基丙烷之製造方法

METHOD OF PRODUCING DITRIMETHYLOLPROPANE

(57)摘要

本發明提供一種將以下(1)、(2)作為特徵的二三羥甲基丙烷之製法。(1)將在分離精製
三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物以特定的條件再蒸餾，得到 bis-TMP 與 tri-TMP 的含量
為預定量的含二三羥甲基丙烷液。(2)在藉由有機溶劑令該含二三羥甲基丙烷液結晶之際，在加
壓下，且在超過該有機溶劑於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 2℃ / 分以下的速度冷卻。根據
前述製法，可由製造三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物，以簡便的方法，且於工業上有利地製
造高純度的二三羥甲基丙烷。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219357 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100132288

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C29/38 (2006.01)

C07C29/78 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/20 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/07 日本

2010-200087

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：松本正美 MATSUMOTO, MASAMI (JP)；滋田浩彰 SHIGETA, HIROAKI (JP)；中
川望 NAKAGAWA, NOZOMI (JP)；葛原幾多郎 KUZUHARA, IKUTARO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

二三羥甲基丙烷之製造方法

METHOD OF PRODUCING DITRIMETHYLOLPROPANE

(57)摘要

本發明提供一種將以下(1)、(2)作為特徵的二三羥甲基丙烷之製法。(1)將在分離精製
三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物以特定的條件再蒸餾，得到 bis-TMP 與 tri-TMP 的含量
為預定量的含二三羥甲基丙烷液。(2)在藉由有機溶劑令該含二三羥甲基丙烷液結晶之際，在加
壓下，且在超過該有機溶劑於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 2℃ / 分以下的速度冷卻。根據
前述製法，可由製造三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物，以簡便的方法，且於工業上有利地製
造高純度的二三羥甲基丙烷。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在鹼催化劑之存在下，由正丁醛與甲醛的反應液，有效率地回收二三羥甲基丙烷的方法。

【先前技術】

於鹼催化劑之存在下，在藉由正丁醛（以下亦稱為 NBD）與甲醛之醛醇縮合及交坎尼乍若反應（Cannizzaro reaction）而於工業上製造二三羥甲基丙烷（以下亦稱為 TMP）之際，例如，如記載於專利文獻 1 之產生副產物之二三羥甲基丙烷（以下亦稱為 di-TMP）、三三羥甲基丙烷（以下亦稱為 tri-TMP）以及雙三羥甲基丙烷（以下亦稱為 bis-TMP），並自高沸點混合物回收 di-TMP。

詳言之，如記載於專利文獻 2 之藉由將 NBD 與甲醛的反應產物濃縮後或是不濃縮而使用溶劑萃取，而得到實質上不包含蟻酸鈉的 TMP 萃取液（粗 TMP）。

再者，專利文獻 3 中，有人提出一種藉由於該反應中回收產生的 2-乙基-2-丙烯醛（以下亦稱為 ECR），令 TMP、ECR 及甲醛反應而增加 di-TMP 之生成量的方法。

由作為製造 TMP 之際得到的蒸餾釜殘留物之粗 di-TMP 回收 di-TMP 的方法，有人提出利用乙酸乙酯結晶的方法（專利文獻 4）、在甲酸鈉之存在下利用水溶劑結晶的方法（專利文獻 5）、利用 1,4-二噁烷溶劑結晶的方法（專利文獻 6）、薄膜蒸餾後利用水溶劑結晶的方法（專利文獻 7）、在粗 di-TMP 中加入有機溶劑，以特定的條件令 di-TMP 結晶的方法（專利文獻 8）、使用作為反應溶劑之 di-TMP 的分配係數為 1 以上之水不溶性或是難溶性有機溶劑與水的方法（專利文獻 9）等。

由該等粗 di-TMP 回收 di-TMP 的方法中，具有如以下之類的問題。

(1) 由粗 di-TMP 的再結晶操作中，如專利文獻 5 及專利文獻 7 將水用於溶劑時，無法防止利用著色成分的結晶之污染。又，

分離母液係成為包含高濃度之有機物的廢水，而於廢水處理中需要龐大的經費。再者，由於欲將分離母液中的水蒸餾而再利用時，需要龐大的能源，故較不理想。欲將廢水燃燒處理時，亦需要大量的副燃料，而於經濟上較不理想。

(2) 如專利文獻 4 使用乙酸乙酯等之有機溶劑而結晶時，得不到高純度的 di-TMP，且為了增加純度需要重複相同操作，結果導致產率下降。又，如專利文獻 6 使用 1,4-二噁烷的結晶方法中，藉由一次的結晶得到高純度的 di-TMP，但 1,4-二噁烷具有害性，且與空氣中的氧反應而產生爆發性的過氧化物。因此，為了再使用結晶分離後的母液，根據在蒸餾回收 1,4-二噁烷之際有爆發的危險性，而於工業上的操作中，極力避免 1,4-二噁烷之使用較為理想。

(3) 以專利文獻 8 所定的條件結晶時，可有效率地分離雜質的 bis-TMP。但是，採該方法結晶時，在結晶起始前需要成為均勻溶液，因此，當原料之粗 di-TMP 中的 di-TMP 濃度高時，需要大量的有機溶劑，而產生下述等問題：過濾後的母液增加而使廢棄物增加、用以溶劑回收的能源變龐大、分配於母液中的 di-TMP 增加而使回收率下降。

(4) 如專利文獻 9 而欲有效率地合成 di-TMP 時，副產物 tri-TMP 將變多。再者，一般而言，粗 di-TMP 中含有大量的 bis-TMP，而專利文獻 7 中，相對於 di-TMP 含量，bis-TMP 含量為 30~100%。如前述於結晶原料中含有很多的 tri-TMP 或 bis-TMP 時，由於在短時間急遽地析出結晶，故將妨礙結晶成長，而 di-TMP 的結晶粒子徑將變得極細微。包含很多如前述之細微的結晶之乳油狀的漿，特別是在工業上的規模，即令欲固液分離，處理亦有困難，且無法於工業上得到高純度的 di-TMP。

[習知技術文獻]

[專利文獻 1]美國專利第 3,097,245 號

[專利文獻 2]日本特開平 11-49708 號

[專利文獻 3]國際公開 2009/057466 號

[專利文獻 4]日本特開昭 47—30611 號

[專利文獻 5]日本特開昭 49—133311 號

[專利文獻 6]日本特開 2002—47231 號

[專利文獻 7]日本特開 2002—47232 號

[專利文獻 8]日本特開 2005—23067 號

[專利文獻 9]日本特開平 8—157401 號

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明的目的為：在由製造 TMP 之際得到的蒸餾釜殘留物(粗 di-TMP) 回收 di-TMP 的方法中，解決如前述之類的問題，提供一種以簡便的方法，並於工業上為有利，且安全地得到高純度之 di-TMP 的方法

[解決問題之技術手段]

本案發明人對於具有如前述之問題的 di-TMP 之製造方法進行仔細研究的結果發現：藉由嚴格管理將於分離精製三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物再蒸餾的條件，而得到減低 bis-TMP / di-TMP 比率及 tri-TMP / di-TMP 比率的含 di-TMP 液，且於藉由有機溶劑令該含 di-TMP 液結晶之際，藉由以特定的條件開始結晶並冷卻，而可以簡便的方法，且有效率地回收 di-TMP，進而達成本發明。

詳言之，本發明為以下所示的 di-TMP 之製造方法。

1.一種二三羥甲基丙烷之製造方法，係為於鹼催化劑之存在下，由包含令正丁醛與甲醛反應而得到的三羥甲基丙烷(TMP)、二三羥甲基丙烷(di-TMP)、三三羥甲基丙烷(tri-TMP)及雙三羥甲基丙烷(bis-TMP)的反應液回收二三羥甲基丙烷的方法，其特徵在於：

具有步驟(VI)及步驟(VII)；

步驟(VI)，將反應液(A1)以蒸餾去除未反應甲醛而得到含三羥甲基丙烷液(A2)，接著以有機溶劑(Y1)萃取反應產物，

藉由蒸餾去除有機溶劑 (Y1)，並蒸餾得到的粗三羥甲基丙烷 (A3)，且蒸餾在分離精製三羥甲基丙烷 (A4) 之際得到的蒸餾釜殘留物；

步驟 (VII)，藉由由脂肪族酮構成的有機溶劑 (Y2) 而令得到的含二三羥甲基丙烷液結晶；

且 (1) 步驟 (VI) 之蒸餾餾分中的 bis-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 10 質量份以下，而 tri-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 5 質量份以下，

(2) 步驟 (VII) 中，在加壓下，且在超過該有機溶劑 (Y2) 於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下的速度冷卻。

2. 如前述 1 之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，具有以下步驟：

步驟 (I)，於鹼催化劑之存在下，令正丁醛與甲醛反應，得到包含三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、以及作為副產物之雙三羥甲基丙烷以及／或是三三羥甲基丙烷的反應液 (A1)；

步驟 (II)，藉由蒸餾而將未反應甲醛自反應液 (A1) 中去除，得到含三羥甲基丙烷液 (A2)；

步驟 (III)，藉由有機溶劑 (Y1) 而萃取包含於含三羥甲基丙烷液 (A2) 的反應產物；

步驟 (IV)，藉由蒸餾而將有機溶劑 (Y1) 自以步驟 (III) 得到的萃取液中去除，得到粗三羥甲基丙烷 (A3)；

步驟 (V)，蒸餾粗三羥甲基丙烷 (A3)，並分離精製三羥甲基丙烷 (A4)，自釜殘留物得到含二三羥甲基丙烷液 (B1)；

步驟 (VI)，更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液 (B1)，分離作為餾分之含二三羥甲基丙烷液 (B2)；以及

步驟 (VII)，藉由由脂肪族酮構成的有機溶劑 (Y2) 而令含二三羥甲基丙烷液 (B2) 結晶，得到二三羥甲基丙烷 (B3)。

3. 如前述 1 或 2 之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟 (VI) 中，使用組合薄膜蒸發器與精餾塔的蒸餾器，且於更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液 (B1) 之際的塔底壓力為 $0.1\sim 1.0\text{kPa}$ 。

4.如前述 1~3 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VI）中，在更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液（B1）之際的塔底溫度為 250~300℃。

5.如前述 1~4 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，供給至該步驟（VII）的含二三羥甲基丙烷液（B2）之三三羥甲基丙烷的濃度，相對於二三羥甲基丙烷 100 質量份，係為 5 質量份以下。

6.如前述 1~5 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，供給至該步驟（VII）的含二三羥甲基丙烷液（B2）之雙三羥甲基丙烷的濃度，相對於二三羥甲基丙烷 100 質量份，係為 10 質量份以下。

7.如前述 1~6 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）所使用的有機溶劑（Y2）為丙酮。

8.如前述 1~7 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，有機溶劑（Y2）／含二三羥甲基丙烷液（B2）的質量比為 0.5~20。

9.如前述 1~8 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶起始溫度為 70~90℃。

10.如前述 1~9 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶起始壓力為 0.11~0.3MPa。

11.如前述 1~10 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，保持於結晶起始溫度 0.1~5 小時。

12.如前述 1~11 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的溫度為 40~20℃。

13.如前述 1~12 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的壓力為 100~20kPa。

14.如前述 1~13 中任一之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，藉由將蒸發的有機溶劑（Y2）冷卻並回歸結晶系而進行結晶時的熱之去除。

[發明之效果]

根據本發明，可由 TMP 製造時分離之釜殘留物的粗 di-TMP，以簡便的方法，且以高回收率於工業上有利地製造高純度的 di-TMP。

再者，本發明中，由於特別不使用 1,4-二噁烷等之溶劑，故可安全地得到 di-TMP。

【實施方式】

本發明的二三羥甲基丙烷之製造方法，係為於鹼催化劑之存在下，由包含令正丁醛與甲醛反應而得到的三羥甲基丙烷 (TMP)、二三羥甲基丙烷 (di-TMP)、三三羥甲基丙烷 (tri-TMP) 及雙三羥甲基丙烷 (bis-TMP) 的反應液回收二三羥甲基丙烷的方法，其特徵在於：

具有步驟 (VI) 及步驟 (VII)；

步驟 (VI)，將反應液 (A1) 以蒸餾去除未反應甲醛而得到含三羥甲基丙烷液 (A2)，接著以有機溶劑 (Y1) 萃取反應產物，藉由蒸餾去除有機溶劑 (Y1)，並蒸餾得到的粗三羥甲基丙烷 (A3)，且蒸餾在分離精製三羥甲基丙烷 (A4) 之際得到的蒸餾釜殘留物；

步驟 (VII)，藉由由脂肪族酮構成的有機溶劑 (Y2) 而令得到的含二三羥甲基丙烷液結晶；

且 (1) 步驟 (VI) 之蒸餾餾分中的 bis-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 10 質量份以下，而 tri-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 5 質量份以下，

(2) 步驟 (VII) 中，在加壓下，且在超過該有機溶劑 (Y2) 於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 2°C/分以下的速度冷卻。

本發明之 di-TMP 的製造方法，較理想之樣態為具有以下之步驟者。

步驟 I：於鹼催化劑之存在下，令正丁醛 (NBD) 與甲醛反應，得到包含三羥甲基丙烷 (TMP)、二三羥甲基丙烷 (di-TMP)、以及作為副產物的雙三羥甲基丙烷 (bis-TMP) 以及/或是三三

羥甲基丙烷 (tri-TMP) 的反應液 (A1)。

步驟 II：藉由蒸餾而將未反應甲醛自反應液 (A1) 中去除，得到含 TMP 液 (A2)。

步驟 III：藉由有機溶劑 (Y1) 而萃取包含於含 TMP 液 (A2) 的反應產物。

步驟 IV：藉由蒸餾將有機溶劑 (Y1) 自以步驟 III 得到的萃取液中去除，得到粗 TMP (A3)。

步驟 V：蒸餾粗 TMP (A3)，並分離精製 TMP (A4)，由釜殘留物得到含 di-TMP 液 (B1)。

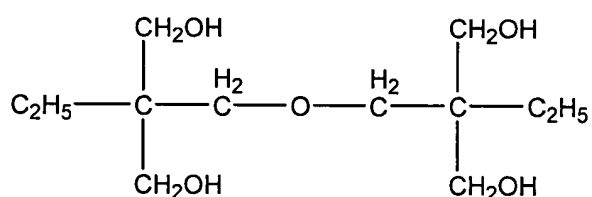
步驟 VI：更進一步蒸餾含 di-TMP 液 (B1)，得到含 di-TMP 液 (B2)。

步驟 VII：以有機溶劑 (Y2) 令含 di-TMP 液 (B2) 結晶，得到 di-TMP (B3)。

再者，有機溶劑 (Y1)，較理想之樣態為選自於脂肪族酯、脂肪族酮、脂肪族醇、以及脂肪族醛中之至少一種，而有機溶劑 (Y2) 係使用脂肪族酮。

步驟 I~V 為 TMP 之製造中一般進行的程序，而作為本發明之目的製造物的二三羥甲基丙烷 (di-TMP) 係以下述的化學式表示。

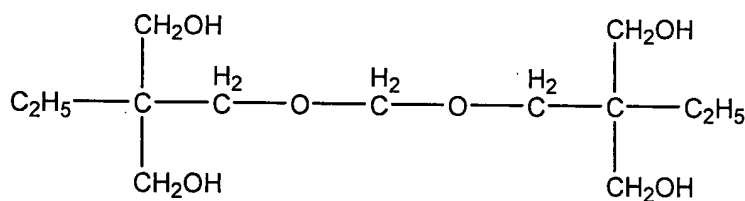
[化 1]



步驟 I 中，於鹼催化劑之存在下，在藉由令正丁醛 (NBD) 與甲醛反應而得到的反應液 (A1) 中，除 TMP、di-TMP 以外，含有作為副產物之 bis-TMP、tri-TMP 以及／或是亦產生 2-乙基-2-丙烯醛 (ECR)。

作為該高沸點物質之副產的雙三羥甲基丙烷 (bis-TMP) 係以下述的化學式表示。

[化 2]



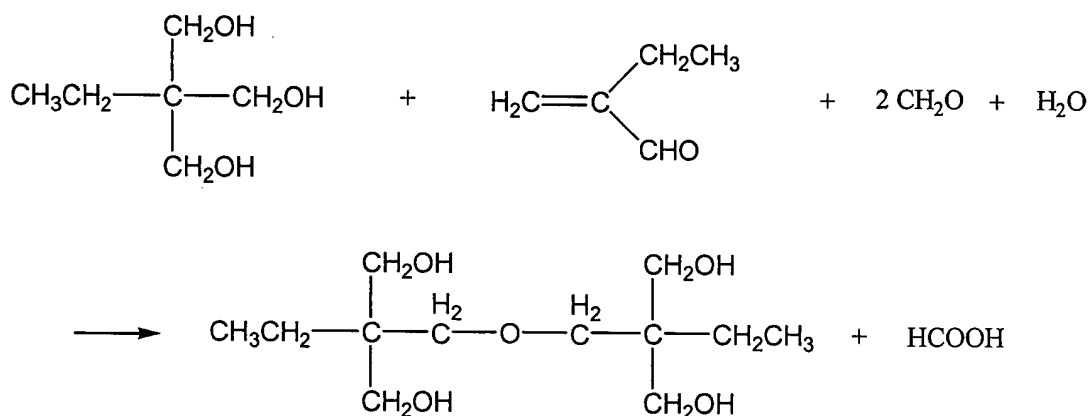
本發明為下述者：自藉由步驟 I 而得到之令 NBD 與甲醛及鹼反應生成之包含 TMP、di-TMP、tri-TMP 等的反應液中，藉由步驟 II 以蒸餾去除殘留的甲醛，接著藉由步驟 III 以有機溶劑(Y1)萃取反應產物，並藉由步驟 IV 將用於萃取的有機溶劑(Y1)蒸餾去除，且藉由步驟 V 蒸餾得到的粗 TMP，將 TMP 作為餾分而分離，藉由步驟 VI 將蒸餾釜殘留物更進一步蒸餾，在步驟 VII 中藉由有機溶劑(Y2)結晶，藉此方式而製造 di-TMP，而藉由步驟 V 得到的蒸餾釜殘留物(B1、粗 di-TMP)大約為以下所述的組成較為理想。

三羥甲基丙烷 (TMP)	1~30 質量%
二三羥甲基丙烷 (di-TMP)	50~70 質量%
雙三羥甲基丙烷 (bis-TMP)	1~30 質量%
三三羥甲基丙烷 (tri-TMP)	0.5~20 質量%

詳言之，本發明中，為了增加 di-TMP 的回收量，如專利文獻 3 記載之方法，回收 2-乙基-2-丙烯醛 (ECR)，藉由以下的反應式由 TMP、ECR 及甲醛生成 di-TMP 較為理想。

再者，藉由該反應而生成蟻酸 (HCOOH)，而該蟻酸係與鹼催化劑反應而成為蟻酸鹽。

[化 3]



藉由記載於專利文獻 3 的方法而增加 di-TMP 的回收量時，係由以下三個步驟而構成：步驟 (I-1)，在鹼催化劑 (C1) 之存在下，令 NBD 與甲醛 (F1) 反應；步驟 (I-2)，自反應混合液中蒸餾回收 2-乙基-2-丙烯醛 (ECR)；以及步驟 (I-3)，在蒸餾殘留液添加 ECR 與甲醛 (F2)，或是更進一步添加鹼催化劑 (C2)，進行 di-TMP 的生成反應。

不使用記載於專利文獻 3 之減低 bis-TMP/di-TMP 比率的方法時，例如專利文獻 7 之類的未改善方法中，以步驟 V 得到的蒸餾釜殘留物組成中之 di-TMP 的比例未滿 50 質量%。當該比例未滿 50 質量%時，步驟 VI 之蒸餾餾分中的 bis-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，未成為 10 質量份以下，且 tri-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，未成為 5 質量份以下，最終而言，難於得到高純度的 di-TMP。

在本發明之 di-TMP 的製造方法中使用於原料的 NBD，一般而言，可直接使用市售的 NBD，而應其所需亦可使用將市售品以蒸餾等更進一步精製者。

再者，其他原料的甲醛，可為甲醛水溶液，亦可為固體的聚甲醛。甲醛水溶液，通常含有數質量%甲醇作為穩定劑，而應其所需亦可使用藉由蒸餾等而分離甲醇者。甲醛係供給於步驟 (I-1) 與步驟 (I-3)，供給於步驟 (I-1) 者定為 F1，供給於步驟 (I-3) 者定為 F2。

鹼催化劑可使用無機鹼與有機鹼之兩種。無機鹼，可舉出鹼金屬或是鹼土金屬的氫氧化物及碳酸化物，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣、碳酸鋰等。該等中較理想之樣態為鹼金屬或是鹼土金屬的碳酸鹽以及/或是碳酸氫鹽，而最理想之樣態為將鹼金屬的碳酸鹽作為主成分的鹼催化劑。工業上一般為鈉鹽。

再者，有機鹼，可使用脂肪族胺化合物，特別是第三級胺，例如三甲胺、三乙胺、二乙基甲胺、二甲基乙胺、三異丙胺、三丁胺等。

鹼催化劑亦與甲醛相同，將供給於步驟 (I-1) 者定為 C1，供給於步驟 (I-3) 者定為 C2。但是，亦有因為步驟 (I-2) 的蒸餾殘留液中含有鹼催化劑而不供給 C2 的情況。

鹼催化劑，前述的無機鹼與有機鹼不僅可單獨地使用，亦可使用複數者，例如於 C1 使用三乙胺，於 C2 使用氫氧化鈉，亦可連續地使用複數的無機鹼或有機鹼。

在將鹼金屬的碳酸鹽作為主成分的鹼催化劑之情況中，在反應中被消耗者為碳酸鹽，在反應中生成的碳酸氫鹽係藉由加熱等而成為碳酸鹽，在反應中消耗。將該碳酸鹽作為主成分的鹼催化劑，一般而言，可為作為工業藥品販售的碳酸鹽，或是與碳酸氫鹽之混合物。再者，亦可為將氧化或是水解蟻酸鹽而生成的碳酸氫鹽作為原料而製造的碳酸鹽或是與碳酸氫鹽的混合物。

步驟 (I-1) 之反應方法，例如使用在甲醛 (F1) 水溶液中同時滴加 NBD 與鹼催化劑 (C1) 的方法、先混合 F1 水溶液與 C1，在其中將 NBD 以一定速度滴加的方法等。

滴加 NBD 與 C1 時，各別花費 1~600 分鐘滴加較為理想，而更理想之樣態為花費 10~360 分鐘。NBD 之情況中，亦以相同的時間滴加。為了提高生產效率，故滴加時間定為 600 分鐘以下。

F1 的量，相對於 NBD 1 莫耳，為 2.0~3.5 莫耳，而較理想之樣態為 2.0~3.0 莫耳。藉由定為 2.0 莫耳以上而促進 di-TMP 的生成反應，且難於引起原料之 NBD 之間的副反應或 bis-TMP 之副生成反應。再者，藉由定為 3.5 莫耳以下而增加蒸餾回收的 ECR 量，並增加 di-TMP 的生成量。

C1 的當量，相對於 NBD 1.0 莫耳，為 0.5~1.5 當量。藉由定為 0.5 當量以上而促進目的之 di-TMP 生成反應，且難於引起原料之 NBD 之間的副反應等。

C1 的使用量根據鹼的種類、反應溫度或時間等之條件而不同，例如使用如氫氧化鈉之類的強鹼時，因為添加的鹼將立刻反應，故接近下限之 0.5 當量較為理想，由於大量使用將引起副反應，故較不理想。反而在如碳酸鈉之類的弱鹼之情況中，因為反

應性低，故接近上限的 1.5 當量較為理想。

反應溫度為 45~120°C 較為理想，而更理想之樣態為 60~110°C。在 F1 水溶液添加 NBD 或 C1 後，於 45~120°C 加熱 1~300 分鐘左右，亦可更進一步進行反應。再者，該情況中，為了將系內保持於預定的反應溫度，亦可以氮氣等之惰性氣體加壓。

步驟 (I-2) 係為將藉由步驟 (I-1) 而得到的反應液蒸餾，回收 2-乙基-2-丙烯醛 (ECR) 的步驟。在反應系內生成的 ECR 之分離回收，可與步驟 (I-1) 之反應並行，同時在反應途中進行 ECR 之分離，亦可在反應結束後進行 ECR 之分離。

ECR 之分離回收，可藉由於減壓、常壓或是加壓條件下的蒸餾而容易實施。回收總量的 ECR 較為理想，但亦可在反應系內殘留一部分。

蒸餾溫度為 45°C~120°C，於大氣壓力的話為 90~110°C 較為理想。蒸餾回收之 ECR 的量，相對於作為原料的 NBD 之 1.0 莫耳，為 0.05~0.5 莫耳較為理想，而更理想之樣態為 0.06~0.45 莫耳，更加理想之樣態為 0.1~0.35 莫耳。藉由將 ECR 回收量定於該範圍且於下一步驟 (I-3) 反應而增加 di-TMP 的生成量，並可有效率地製造 di-TMP。

關於 ECR 的蒸餾回收，為了令 ECR 與水共沸，在蒸餾的餾出液中含有水，並藉由將該餾出液靜置而立即分離成油層 (含 ECR 層) 與水層之 2 層。伴隨該餾出 ECR 的水，相對於 ECR 的質量，為 0.01~20 倍較為理想，而更理想之樣態為 0.1~2.0 倍。

通常之工業用甲醛水溶液中含有甲醇，且該甲醇係與 ECR 一起餾出，但因為藉由將與 ECR 一起餾出的伴隨水量定為 ECR 的質量之 0.01 倍以上，甲醇將溶於水層，故甲醇未殘留於油層側，且無發生甲醇與 ECR 反應生成副產物。顯然在原料中使用不含甲醇的甲醛或聚甲醛等的話，可避免前述情況，而欲回收足夠量的 ECR，根據回收效率等之工業上的觀點，與水一起回收較為理想。再者，為了避免步驟 II 之蒸餾的時間變長，係將與 ECR 一起餾出的伴隨水量定為 ECR 的質量之 20 倍以下。

餾出液中，除 ECR 以外，含有水、甲醇等之有機成分，且可將該餾出液直接使用於步驟 (I-3)，再者，應其所需，亦可於蒸餾等而精製後，使用於步驟 (I-3) 之與甲醛的反應。

餾出液分離成油層與水層之 2 層時，可直接添加至蒸餾殘留液，亦可進行攪拌混合等而添加，亦可分離 2 層後而個別添加。再者，亦可在先添加油層與水層之其中一層後，添加殘留的那一層。

蒸餾殘留液中，含有藉由步驟 (I-1) 而生成的 TMP 或高沸點物質，同時含有來自於未反應的甲醛、原料之甲醛水溶液的水或於交坎尼乍若反應副生的水等。該殘留液中，係大量生成作為目的產物之一的 TMP，而亦有一部分反應只進行至中途的中間產物。為了將該中間產物作為 TMP，在蒸餾回收後將蒸餾殘留液於 45~120°C 加熱 1~300 分鐘左右，令反應完成較為理想。

步驟 (I-3)，係為在藉由步驟 (I-2) 回收 ECR 後之包含 TMP 的蒸餾殘留液中，添加回收的 ECR 及甲醛 (F2)，且更進一步添加鹼催化劑 (C2)，進行 di-TMP 之生成反應的步驟。

此時之 F2 的供給量，將以預定的比率自使用於原料之 NBD 求得的甲醛使用量定為基準，使用在步驟 (I-1) 中添加之甲醛的殘留量。

詳言之，F2 的供給量，相對於原料的正丁醛 1.0 莫耳，使 F1 與 F2 的合計量為 3.0~4.5 莫耳而供給，而較理想之樣態為 3.0~4.0 莫耳，更理想之樣態為 3.1~3.5 莫耳。藉由將 F1 與 F2 的合計量定為 3.0 以上而增加 di-TMP 生成量，且，因為達到 di-TMP 生成反應的理論量以上，故副產物將減少。藉由將 F1 與 F2 的合計量定為 4.5 莫耳以下而增加相對於 TMP 之 di-TMP 的生成量，並減少副產物的 bis-TMP 生成量。

鹼催化劑 (C2) 的供給量，相對於原料之正丁醛 1.0 莫耳的量，使鹼催化劑 (C1) 與鹼催化劑 (C2) 的合計量為 1.0~2.5 當量，較理想之樣態為 1.0~1.5 當量，且作為 C2 而於步驟 (I-1) 使用，並將殘留的鹼催化劑作為 C2 而於步驟 (I-3) 使用。

例如，C1 與 C2 為作為 2 價之鹼（2.0 當量）的碳酸鈉或氫氧化鈣時，相對於 NBD 1.0 莫耳，係將 C1 與 C2 的合計量定為 1.0～2.5 當量（0.5～1.25 莫耳）。由於定為 1.0 當量以上而殘留很多未反應的原料，且難以引起來自未反應原料的副反應。再者，由於定為 2.5 當量以下而導致用以中和過剩的鹼之酸的量不多。

在藉由步驟（I-2）回收 ECR 後的殘留液，滴加蒸餾回收的 ECR 與 F2，或是更進一步滴加 C2 的方法中，藉由依序各別的滴加，或是，同時並行滴加等，並各別花費 1～300 分鐘連續地滴加，令其反應較為理想，而同時並行滴加的情況中，其中任一者先完成滴加也可。

步驟（I-3）的反應之反應溫度，亦根據使用之鹼的種類，但 45～120℃ 較為理想，而更理想之樣態為 60～120℃。特別是將碳酸鹽使用於鹼催化劑時，需要保持充分進行由在反應中生成的碳酸氫鹽變成碳酸鹽之反應的溫度，而該溫度為 60～120℃ 較為理想，而更理想之樣態為 80～120℃。即令於該反應中，為了將系內保持於預定的反應溫度，亦可以氮氣等惰性氣體加壓。

在回收 ECR 後的蒸餾殘留液中，添加蒸餾回收的 ECR 與 F2，或是更進一步添加 C2 結束的時間點，作為原料的 ECR 未完全地消耗時，更進一步加熱使反應完成較為理想。該情況中的反應溫度，亦根據使用之鹼的種類，但 45～120℃ 較為理想，而更理想之樣態為 60～120℃。特別是將碳酸鹽使用於 C2 時，需要保持充分進行由在反應中生成的碳酸氫鹽變成碳酸鹽之反應的溫度，而該溫度為 60～120℃ 較為理想，而更理想之樣態為 80～120℃。即令於該反應中，為了將系內保持於預定的反應溫度，亦可以氮氣等惰性氣體加壓。利用該加熱之反應完成所需的時間，1～180 分鐘較為理想，而更理想之樣態為 30～120 分鐘。為了避免反應液著色，係將加熱時間定為 180 分鐘以下。

可令步驟（I-1）及步驟（I-3）的反應於個別的反應器，各別以同一或是不同的反應條件進行反應，或是，亦可於同一反應器內依序地進行。例如，使用個別的反應器之例，可舉出在步驟（I-1）

之 C1 使用三乙胺，於之後的步驟 (I-3) 之 C2 使用氫氧化鈉的情況等。

如前述，在步驟 I 之鹼催化劑的存在下，令 NBD 與甲醛反應，並藉由透過實施得到含有 TMP、di-TMP 及作為副產物的 bis-TMP 以及／或是 tri-TMP 之反應液 (A1) 的步驟、該步驟 (I-1) ~ (I-3)，而得到 di-TMP 之濃度高的反應液 (A1)。

藉由蒸餾而將未反應甲醛自反應液 (A1) 中去除，得到含 TMP 液 (A2) 的步驟 II、藉由有機溶劑 (Y1) 而萃取含 TMP 液 (A2) 的步驟 III、藉由蒸餾將有機溶劑 (Y1) 自得到的萃取液中去除，得到粗 TMP (A3) 的步驟 IV、以及蒸餾粗 TMP (A3)，並分離精製 TMP (A4)，由釜殘留物得到含 di-TMP 液 (B1) 的步驟 V，係為一般在 TMP 精製中進行的操作，且可藉由記載於背景技術之專利文獻 2 及專利文獻 4~6 等的方法而實施。

步驟 II 中，例如，將殘留於反應液 (A1) 中之過剩的鹼藉由蟻酸而中和，接著，將殘留的甲醛於 0.15~0.35MPa 的加壓下蒸餾且餾去，得到含 TMP 液 (A2)。

步驟 I 及步驟 II 之全部的反應或操作，可以設為專用於各別之每個反應或操作的裝置實施，再者，亦可以可對應該等反應、操作之一個或多個裝置實施。

步驟 III 中，藉由使用有機溶劑 (Y1) 而萃取，萃取包含於含 TMP 液 (A2) 的反應產物 (TMP、di-TMP、bis-TMP、tri-TMP 等)，得到實質上未包含蟻酸鹽的 TMP 萃取液。使用的有機溶劑 (Y1)，可舉出乙酸乙酯、乙酸丁酯等之脂肪族酯；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丙基酮等之脂肪族酮；異丁醇、戊醇、己醇、環己醇等之脂肪族醇；異丁醛、正丁醛 (NBD) 等之脂肪族醛等，亦可使用該等混合萃取劑。由於 NBD 亦為原料，故特別適於使用。

有機溶劑 (Y1) 的使用量、萃取條件並無特別限制，而通常萃取條件係使用含 TMP 液 (A2) 之 0.5~5 質量倍的有機溶劑於 5~55°C 實施。

步驟 IV 中，自藉由步驟 III 得到的 TMP 萃取液餾去有機溶劑

(Y1)。此時之塔底側的壓力亦根據使用的有機溶劑，但為 6.7~101.3kPa 左右。

步驟 V 中，餾去有機溶劑 (Y1)，將得到的粗 TMP (A3) 藉由更進一步於 0.1~5kPa 之高真空下蒸餾，而得到精製 TMP (A4)，且自釜殘留物分離含 di-TMP 液 (B1)。

步驟 VI 中，更進一步蒸餾含 di-TMP 液 (B1)，得到結晶原料之含 di-TMP 液 (B2) 作為餾分。自釜殘留物分離作為副產物的 bis-TMP 及 tri-TMP，得到 bis-TMP 與 tri-TMP 少的含 di-TMP 液 (B2)。

此時，塔底側的壓力為 0.1~1.0kPa，較理想之樣態為 0.15~0.8kPa，更理想之樣態為 0.2~0.5kPa。由於將塔底側的壓力定為 1.0kPa 以下，故作為目的物之 di-TMP 的回收率將上升，且因為定為 0.1kPa 以上，故 (1) 抑制於蒸餾分中伴隨 bis-TMP 與 tri-TMP，且 bis-TMP 與 tri-TMP 的濃度係適於供給至步驟 VII、(2) 由於不需要產生高真空之高價的設備而於工業上十分有利。真空的產生法並無特別限制。

再者，藉由該蒸餾得到含 di-TMP 液 (B2) 之際，塔底側的溫度為 250~300℃，較理想之樣態為 250~280℃。由於將塔底側的溫度定為 250℃ 以上，故沸點高之 di-TMP 的回收率將上升，且因為將塔底側的溫度定為 300℃ 以下，故不會產生以下情事：引起含 di-TMP 液 (B2) 之熱分解，且大量生成低沸點化合物，塔底側的壓力變高、或作為目的物之 di-TMP 的回收率下降。

該蒸餾裝置，較理想之樣態為使用具有 1~10 層左右之理論層數的精餾塔。為了達成前述的塔底壓力，宜使用低差壓型的填充塔。再者，蒸發器，除通常之多管式熱交換器或板式熱交換器之外，尤適合使用薄膜蒸發器。欲更進一步分離 di-TMP 與 bis-TMP、tri-TMP 時，較理想之樣態為組合精餾塔與薄膜蒸發器。使用於蒸餾的加熱介質並無特別限制。

步驟 VI 中，含 di-TMP 液 (B2) 中的 bis-TMP 濃度，相對於 di-TMP 100 質量份，係蒸餾成 10 質量份以下，而較理想之樣

態為 7 質量份以下，更理想之樣態為 5 質量份以下。由於將 bis-TMP 相對於 di-TMP 定為 10 質量份以下，故不會促進結晶時過飽和現象，且不會於極端的低溫度析出結晶。在低溫下一舉析出的結晶粒子徑，非常細微，未成為良好的漿，且呈現乳油狀。即令固液分離如前述之乳油狀漿，亦無法得到高純度的 di-TMP，而且，係成為濾材堵塞等之故障原因。

含 di-TMP 液(B2)中的 tri-TMP 濃度，相對於 di-TMP 100 質量份，係為 5 質量份以下，而較理想之樣態為 4 質量份以下，更理想之樣態為 3 質量份以下。由於將 tri-TMP 相對於 di-TMP 定為 5 質量份以下，故不僅可避免藉由固液分離得到之 di-TMP 的純度下降、苯二甲酸樹脂著色度變高，且結晶亦不會凝固成塊狀，而易於工業上處理。

步驟 VII 中，在藉由步驟 VI 之蒸餾得到的含 di-TMP 液(B2)添加有機溶劑(Y2)，將析出結晶過濾或離心分離而回收高純度 di-TMP。用於結晶的裝置並無特別的限制，一般為攪拌槽。

用於結晶的有機溶劑(Y2)，係使用脂肪族酮，其中尤以丙酮、甲基乙基酮較為適合使用，且尤以丙酮最為適合使用。該等有機溶劑，可直接使用通常的工業製品，不需要更進一步精製。

有機溶劑(Y2)的使用量，係為含 di-TMP 液(B1)以及／或是該餾出分的含 di-TMP 液(B2)之 0.5~20 質量倍，而較理想之樣態為 0.8~10 質量倍，最理想之樣態為 1~3 質量倍。由於將有機溶劑(Y2)的使用量定為 0.5 質量倍以上，故不會與 di-TMP 一齊析出 TMP 等之雜質，而不會導致 di-TMP 的結晶純度下降。由於定為 20 質量倍以下，故不會產生以下情事：di-TMP 結晶的產量下降、或是得不到 di-TMP 結晶。再者，溶劑回收負荷不會變得過大，於工業上十分有利。

步驟 VII 中，在藉由步驟 VI 之蒸餾得到的含 di-TMP 液(B2)添加有機溶劑(Y2)，一邊攪拌一邊加熱後，將冷卻開始的時間點定為「結晶起始」。本發明中，係將該結晶起始溫度定為超過溶劑於常壓下之沸點的溫度。當含 di-TMP 液(B2)中的 di-TMP

濃度高於 55 質量%以上時，於專利文獻 8 記載的條件下無法完全溶解，結果得不到高純度的 di-TMP，但因為藉由本發明，在加壓下，以超過溶劑於常壓下之沸點的溫度開始結晶，故即令結晶原料中的 di-TMP 為高濃度，亦可得到高純度的 di-TMP。再者，結晶起始壓力為 0.11~0.3MPa 較為理想。

有機溶劑 (Y2) 使用丙酮時，結晶起始溫度為 65~90°C，而較理想之樣態為 70~90°C，更理想之樣態為 75~85°C。結晶起始壓力，將結晶起始溫度定為 90°C 以上時，壓力有時會超過 0.2MPa。該情況中，結晶槽成為高壓氣體安全法的對象設備，裝置之設置中，設有很多的制限事項，於工業上需特別的注意。不需要將結晶起始溫度提高至 90°C 以上的操作溫度。

步驟 VII 中，藉由將到達結晶結束時的溫度為止之冷卻速度變慢，而結晶粒子變大，且處理性被改善。冷卻速度為 2°C/分以下，較理想之樣態為 1.5°C/分以下。由於將冷卻速度定為 2.0°C/分以下，故結晶粒徑變小且固液分離性不會下降，而易於工業上處理。

在結晶時去除熱的方法，一般藉由夾套或內部螺旋等予以冷卻。再者，亦有藉由令反應容器內的壓力緩慢地下降使有機溶劑 (Y2) 氣化，以該氣化熱冷卻的方法。此時產生的有機溶劑蒸氣冷卻後，亦可回歸至結晶系。利用該氣化熱的方法中，可避免因為夾套或內部螺旋之對於熱傳遞面之結晶附著（積垢）導致緩慢加熱效率下降。使用於蒸發的有機溶劑 (Y2) 之冷卻的冷卻機並無特別限制，係使用通常的多管式熱交換器等。

再者，結晶時的冷卻方法，將蒸發的有機溶劑 (Y2) 冷卻令其回歸至結晶系時，由於將壓力降低，故可更有效率地予以冷卻。操作壓力，相當於將溶劑的沸點定為目標的結晶結束時的溫度之類的壓力，具體而言需定為 100~20kPa，而較理想之樣態為 80~25kPa，更理想之樣態為 50~26kPa。由於定為 20kPa 以上，故有機溶劑 (Y2) 易於冷卻，在真空產生機側不會流入有機溶劑 (Y2) 而產生損失，而於工業上十分有用。由於將操作壓力定為 100kPa

以下，故可使有機溶劑（Y2）氣化，並可利用氣化產生的吸熱。再者，如前述，藉由前述而於冷卻效率、除垢（scaling）等十分有利。

結晶結束時的溫度，較低者對於有機溶劑（Y2）之 di-TMP 的溶解度下降，且結晶回收率係變高，但通常為 50~20°C，較理想之樣態為 40~25，更理想之樣態為 35~30°C。由於定為 20°C 以上，故不會析出雜質之 bis-TMP 或 tri-TMP 等，得到高純度品。為了將降溫時的效率提高，亦可於結晶中減壓使溫度下降，將對於有機溶劑（Y2）的溶解度降低。再者，為了維持 di-TMP 的回收率，在到達結晶結束時的溫度後，保持於該溫度 1 小時以上較為理想。

步驟 VII 中，較理想之樣態為：在可加壓的結晶器加入結晶原料與有機溶劑（Y2），進行惰性氣體取代後，一邊攪拌一邊加熱至預定溫度，到達預定溫度及壓力後，保持 0.1~5 小時，接著，以預定速度冷卻，並確認結晶開始析出的溫度（藉由結晶熱而溫度開始上升的溫度），更進一步冷卻至預定的結晶保持溫度，經過預定的結晶保持時間後，降壓而回收漿。

藉由步驟 VII 得到的漿，係將 di-TMP 結晶藉由過濾或離心分離等而分離，將得到的結晶以該有機溶劑（Y2）清洗後，藉由乾燥而製造高純度的 di-TMP。

再者，在結晶步驟產生的濾液、或是蒸餾結晶清洗液而得到的回收溶劑，係與在 di-TMP 乾燥時回收的溶劑相同，可再度使用於結晶的溶劑（Y2）。

實施例

以下根據實施例而更詳細地說明本發明，但本發明並非限定於該等實施例。

實施例之原料係使用市售的試劑等。NBD 使用 Aldrich 公司製試劑特級品，甲醛水溶液使用三菱瓦斯化學（股）製之工業用 40 質量%甲醛水溶液（甲醇含量 3 質量%），而碳酸鈉使用和光純藥（股）特級品。

分析係使用氣相層析（GC），將試樣及內部標準試料以丙酮溶劑稀釋而進行。

[氣相層析分析條件]

裝置：HP-5890（Agilent Technologies 股份有限公司製）

使用管柱：DB-1（Agilent Technologies 股份有限公司製）

分析條件：注入溫度 250°C

檢測器溫度 250°C

管柱溫度：60°C 保持 6 分鐘→以 7°C/分升溫至 250°C→250°C 保持 20 分鐘

檢測器：火焰離子化檢測器（FID）

再者，以下的實施例中，%及 ppm 只要沒有特別記載，即為質量基準的數值。

純度，矽烷化後直接注入氣相層析儀，以面積百分率法算出。矽烷化方法係以下述的方法實施。再者，此時的氣相層析條件與前述相同。

矽烷化方法：在試料 25mg 中加入矽烷化劑 N,O-雙（三甲矽烷基）三氟乙醯胺 0.5ml、吡啶 1ml 後，令其在 95°C×2 小時砂浴上於加熱下反應。

再者，著色度係表示利用苯二甲酸樹脂化測試測定法的苯二甲酸樹脂著色度。詳言之，在加入少量玻璃製沸石的試管（在 JIS R 3503 規定之直徑 18mm×全長 165mm）中量取苯二甲酸酐結晶（JIS K 4128）5.4g 與 di-TMP 結晶 3g，放入預先加熱至 265°C 的鋁區塊加熱器。一邊時常取出試管搖動，一邊加熱 5 分鐘後，取出，與約 20°C 的比色標準液並排直立，將白底作為背景，在擴散日光或同等以上的光之下自前方透視而比色。比色標準液，將氯化鈷（II）比色原液與氯化鐵（III）比色原液及硫酸銅（II）比色原液以體積比 2：5：1 的比例混合而調合。將調合原液與水以體積比調合稀釋，例如調合原液與水的比例定為 1：9 時，將比色標準液編號定為 1，而調合原液與水的比例定為 9：1 時，將比色標準液編號定為 9。

製造例 1<含 di-TMP 液 (B1) 之製造>

首先，依據記載於專利文獻 2 的實施例 1 製造步驟 I 的反應液 (A1)。

步驟 (I-1)：在具備回流冷卻器、溫度計、滴加漏斗 2 個之 1000ml 的四口燒瓶中，加入 40% 甲醛 (F1) 水溶液 208.7g (甲醛為 2.8 莫耳，全甲醛使用量之 82%)，並加熱至 72°C。之後，徐徐地加熱，同時由滴加漏斗以 25 分鐘添加 NBD 72g (1.0 莫耳) 及 21% 碳酸鈉水溶液 263g (0.53 莫耳 = 1.06 當量) 總量，且於 80°C 加熱 2 分鐘而得到反應混合液。

步驟 (I-2)：將以步驟 (I-1) 得到的反應混合液加熱至 100°C 並蒸餾 30 分鐘，回收 ECR。蒸餾回收的液體，其油層為 22ml (ECR：0.16 莫耳)，水層為 9ml，對於 ECR 的伴隨水量為 0.5 倍。

步驟 (I-3)：在步驟 (I-2) 的蒸餾殘留液中，於 96°C 各別以 48 分鐘、90 分鐘添加藉由步驟 (I-2) 得到之 ECR 的餾出液及 18 質量% 甲醛 (F2) 水溶液 103g (0.62 莫耳，全甲醛使用量之 18%)。滴加結束後，更進一步於 100°C 加熱 60 分鐘，進行 di-TMP 的生成反應。

得到的反應液 (A1) 之 GC 分析的結果：TMP 生成 90.5g，di-TMP 生成 18.8g，bis-TMP 生成 2.8g，而以原料之 NBD 基準的產率各別為 67.5%、15.0%、2.0%。

接著，蒸餾反應液 (A1) 而去除未反應甲醛後，使用 NBD 萃取。步驟 II 之用以去除未反應甲醛的蒸餾裝置，係使用層板式蒸餾塔，並將塔底部的壓力定為 0.3MPa，溫度定為 140°C。再者，步驟 III 之萃取係使用與去除未反應甲醛後之反應液等量的 NBD。分離的水相係更進一步重複以 NBD 萃取 5 次，並將回收的有機相之 5 次份全部混合。

接著，將作為萃取溶劑 (Y1) 使用的 NBD 藉由蒸餾而去除後，進行蒸餾並分離精製 TMP，得到含 di-TMP 液 (B1)。步驟 IV 之用以除去 NBD 的蒸餾裝置，係使用層板式蒸餾塔，並將塔底部

的壓力定為 68kPa，溫度定為 135°C。再者，步驟 V 之用以分離精製 TMP 的蒸餾裝置，係使用薄膜蒸發器，並將塔底部的壓力定為 1.2kPa，溫度定為 170°C。

得到的含 di-TMP 液 (B1) 之組成係如下所述。

TMP	3.5 質量%
di-TMP	60.0 質量%
bis-TMP	12.0 質量%
tri-TMP	8.0 質量%
其他有機副產物	16.5 質量%
無機鹼類	0.1 質量%

相對於含 di-TMP 液 (B1) 之 di-TMP 100 質量份，bis-TMP 量為 20 質量份，tri-TMP 量為 13.3 質量份。

實施例 1

<含 di-TMP 液 (B2) 之製造>

使用具有理論層數 5 層的精餾塔 (填充材：Sulzer 公司製 BX)、具備作為蒸發器之縱型薄膜蒸餾器 (KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd. 製 WIPRENE) 的蒸餾設備，蒸餾製造例 1 所得到的含 di-TMP 液 (B1)。操作條件，塔底部的壓力為 0.4kPa，塔底部的溫度為 280°C，並將回流比定為 1。作為餾出分之含 di-TMP 液 (B2) 的組成係如下所述。

TMP	9 質量%
di-TMP	80 質量%
bis-TMP	2 質量%
tri-TMP	0.04 質量%
其他有機副產物	9 質量%
無機鹼類	未檢測出

相對於含 di-TMP 液 (B2) 之 di-TMP 100 質量份，bis-TMP 量為 2.5 質量份，tri-TMP 量為 0.05 質量份。

<含 di-TMP 液 (B2) 之於加壓下的結晶>

在具備回流冷卻器、溫度計、電磁攪拌機之 500ml 的高壓釜

中，加入藉由前述而得到的含 di-TMP 液 (B2) 50g 與常壓沸點為 56°C 的丙酮 150g，充分進行氮取代後，將初期壓力定為 0.2MPa，一邊攪拌一邊加熱至 85°C，到達同溫度後保持 30 分鐘。持續攪拌，同時取下加熱包 (mantle heater)，以 1.0°C/分的速度冷卻，到達 30°C 後，更進一步保持於 30°C 花費 1.5 小時令其結晶，接著停止攪拌並開放高壓釜而回收漿。使用玻璃過濾器 (G-4) 對於得到的漿進行減壓過濾而分離溶劑的丙酮。在玻璃過濾器上使用丙酮 50g 對於回收的結晶進行結晶清洗，得到白色結晶。過濾所需的時間為 2 分鐘，而得到的結晶完全看不出有裂痕等。

將該結晶回收至培養皿，在 70°C 乾燥，得到 34.5g 的乾燥結晶。結晶之 di-TMP 的純度為 98.7%，而結晶形狀係成為有厚度的板狀。來自含 di-TMP 液 (B2) 中之 di-TMP 的 di-TMP 回收率為 85%。又，苯二甲酸樹脂著色度為 1.0。

實施例 2 < 含 di-TMP 液 (B2) 之於加壓下的結晶 >

在具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器之 500ml 的高壓釜中，加入藉由實施例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B2) 50g 與丙酮 150g，在 25°C 使用氮，加壓至初期壓力 0.18MPa。一邊將其攪拌一邊加熱至 85°C，且於到達後保持 30 分鐘。持續攪拌，同時令容器內的反應壓力徐徐地下降，將蒸發的溶劑以冷卻器冷卻而回收，且藉由進行令回收的溶劑再度回歸至容器內的操作而進行冷卻。使冷卻速度成為 1.0°C/分而控制壓力。

到達常壓為止後，為了更進一步冷卻而以真空泵令容器內減壓。減壓時冷卻速度亦定為 1.0°C/分，且最終到達壓力定為 27kPa。在 27kPa 的時間點，結晶液為 30°C。保持於 27kPa 且繼續結晶 1.5 小時，之後以氮加壓至常壓為止。

使用玻璃過濾器 (G-4) 對於得到的漿進行減壓過濾而分離溶劑。在玻璃過濾器上使用丙酮 50g 對於回收的結晶進行結晶清洗，得到白色結晶。得到的結晶完全看不出有裂痕等。將該結晶回收至培養皿，在 70°C 乾燥，得到 34.5g 的乾燥結晶。結晶之 di-TMP 的純度為 98.7%。來自含 di-TMP 液 (B2) 中之 di-TMP

的 di-TMP 回收率為 85%。又，苯二甲酸樹脂著色度為 1.0。

實施例 3<含 di-TMP 液 (B2) 之於加壓下的結晶>

在具備回流冷卻器、溫度計之 200L 的 SUS 製結晶槽中加入藉由實施例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B2) 30kg、丙酮 90kg，並加熱至 85°C 為止。此時系內的壓力為 0.18MPa 之加壓。保持於前述狀態 30 分鐘。內容物係完全均勻地溶解。冷卻速度係定為 1.0°C/分。冷卻條件，至 45°C/50kPa 之前定為蒸發並冷卻溶劑，令其回歸至結晶槽的方法，45~25°C 之間定為令冷水通過夾套的方法。在 25°C 保持 1 小時後，將內容物減壓過濾，以與濾餅同質量的丙酮清洗，並於 70°C 乾燥。來自含 di-TMP 液 (B2) 中之 di-TMP 的 di-TMP 回收率為 86.0%。得到之 di-TMP 的純度為 98.5%，苯二甲酸樹脂著色度為 1.0。

比較例 1<含 di-TMP 液 (B1) 之於加壓下的結晶>

在原料中使用藉由製造例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B1)，進行與實施例 1 之<含 di-TMP 液 (B2) 之於加壓下的結晶>相同的操作。但是，無法確認結晶之析出。

比較例 2<含 di-TMP 液 (B1) 之於常壓下的結晶>

在具備回流冷卻器、溫度計、機械攪拌裝置之 500ml 圓底燒瓶中加入藉由製造例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B1) 100g 與丙酮 150g，一邊攪拌一邊加熱至 60°C，得到茶褐色的溶液。一邊攪拌一邊以 2.0°C/分的速度冷卻至 30°C 為止，並保持於 30°C 結晶 1.5 小時後，停止攪拌且回收漿。得到的漿係呈現乳油狀。使用玻璃過濾器 (G-4) 對於漿進行減壓過濾而分離溶劑，得到結晶。得到的結晶產生裂痕，在中途即無法過濾。在回收的結晶中加入丙酮 100g 並再漿化(reslurry)後，再度減壓過濾而進行 2 次結晶清洗。得到的結晶，與第一次過濾時產生同樣裂痕並結塊，且乾燥後亦成為塊狀，處理有其困難。

比較例 3<含 di-TMP 液 (B1) 之於加壓下的結晶>

在具備回流冷卻器、溫度計、攪拌機之 500ml 的高壓釜中，加入藉由製造例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B1) 100g 與丙酮 150g，

充分進行氮取代後，將初期壓力定為 0.2MPa，一邊攪拌一邊加熱至 85°C，到達後保持 30 分鐘。持續攪拌，同時取下加熱包，以 1.0°C/分的速度冷卻，到達 30°C 後，更進一步保持於 30°C 結晶 1.5 小時，接著停止攪拌並開放高壓釜而回收漿。得到的漿係呈現乳油狀。使用玻璃過濾器 (G-4) 進行減壓過濾而分離溶劑，但過濾器狀的結晶係產生裂痕。在玻璃過濾器上使用丙酮 100g 對於回收的結晶進行 2 次結晶之再漿化清洗，得到白色結晶，而固液分離時，伴隨再漿化時需要長時間。將該結晶回收至培養皿，在 70°C 乾燥，得到 38g 的塊狀結晶。結晶之 di-TMP 的純度為 87.5%。又，苯二甲酸樹脂著色度為 3.0。來自含 di-TMP 液 (B1) 中之 di-TMP 的 di-TMP 回收率為 41.5%。

比較例 4 < 含 di-TMP 液 (B2) 之於常壓下的結晶 >

在具備回流冷卻器、溫度計、機械攪拌裝置之 500ml 圓底燒瓶中加入藉由實施例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B2) 50g 與丙酮 150g (溶劑比 3.0)，一邊攪拌一邊加熱至 60°C，但無法令結晶完全地溶解。

比較例 5 < 含 di-TMP 液 (B2) 於之常壓下的結晶 >

在具備回流冷卻器、溫度計、機械攪拌裝置之 500ml 圓底燒瓶中加入藉由實施例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B2) 50g 與丙酮 250g (溶劑比 5.0)，一邊攪拌一邊加熱至 60°C，但無法令結晶完全地溶解。

比較例 6 < 含 di-TMP 液 (B2) 之於常壓下的結晶 >

在具備回流冷卻器、溫度計、機械攪拌裝置之 500ml 圓底燒瓶中加入藉由實施例 1 而得到的含 di-TMP 液 (B2) 25g 與丙酮 250g，一邊攪拌一邊加熱至 60°C，得到薄黃色的溶液。一邊攪拌一邊以 1.0°C/分的速度冷卻至 30°C 為止，並保持於 30°C 結晶 1.5 小時後，停止攪拌而得到漿。將得到的漿與實施例 1 同樣地過濾清洗，得到結晶。結晶完全無裂痕且良好。乾燥後，回收 15g 的白色結晶。來自含 di-TMP 液 (B2) 中之 di-TMP 的 di-TMP 回收率為 73.5%，結晶之 di-TMP 純度為 98.1%。又，苯二甲酸

樹脂著色度為 1.0。

比較例 7<含 di-TMP 液 (B2) 於加壓下結晶後，急速冷卻結晶>

除了令實施例 1 之<含 di-TMP 液 (B2) 之加壓下的結晶>中之結晶速度以 $3.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度急劇地進行以外，係與實施例 1 同樣地進行。得到的結晶成為針狀的細微結晶，而固液分離時需要實施例 1 之 5 倍的時間。來自含 di-TMP 液 (B2) 中之 di-TMP 的 di-TMP 回收率為 82.3%，結晶之 di-TMP 純度為 96.1%。又，苯二甲酸樹脂著色度為 2.0。

以上的實施例及比較例中之結晶步驟 (步驟 VII) 的操作條件與得到的結晶 di-TMP 的性狀等係示於第 1 表。第 1 表之比較例 4,5 中，有「未溶解」者，係為在結晶起始條件中未成為均勻溶液，無法實施結晶步驟者，而比較例 6 中，藉由提高溶劑的比率而可溶解並結晶，但回收率將下降。如比較例 7，當冷卻速度快時，將成為針狀結晶且過濾有其困難。比較例 1~3，有時不蒸餾製造精製 TMP 之際的釜殘留物，直接使用於結晶步驟，而即令可結晶，漿亦成為乳油狀且過濾有其困難，得到之結晶的純度也低。

[表 1]

第 1 表

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
步驟 VII (結晶步驟) 的操作條件										
(1) 供給液量										
精製 TMP 之釜殘留物 (B1 : g)				50	100	100				
B1 之蒸餾分 (B2 : g)	50	50	30000				50	50	25	50
(2) 結晶溶媒 (丙酮) 量 (g)	150	150	90000	150	150	150	150	250	250	150
(3) 結晶起始壓 (MPa)	0.2	0.18	0.18	0.2	常壓	0.2	常壓	常壓	常壓	0.2
(4) 結晶起始溫度 (°C)	85	85	85	85	60	85	60	60	60	85
(5) 在結晶起始溫度的保持時間 (分)	30	30	30	30	30	30			30	30
(6) 冷卻速度 (°C/分)	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0			1.0	3.0
(7) 結晶結束時的溫度 (°C)	30	30	25	30	30	30			30	30
(8) 在結晶結束時的溫度之後保持時間 (hr)	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5			1.5	1.5
漿性質等	正常	正常	正常	未結晶	乳油狀	乳油狀	未溶解	未溶解	正常	過濾時間為實施例 1 的 5 倍
結晶 di-TMP 之評價結果										
(1) 回收率 (%)	85.0	85.0	86.0		35.0	41.5			73.5	82.3
(2) 純度 (%)	98.7	98.7	98.5		84.7	87.5			98.1	96.1
(3) 苯二甲酸樹脂著色度	1.0	1.0	1.0		4.0	3.0			1.0	2.0
(4) 結晶性質	板狀	板狀	板狀		塊狀	塊狀			板狀	細微針狀

由以上的實施例可明顯地得知：蒸餾粗 TMP，將 TMP 作為餾分分離，並更進一步蒸餾含有大量藉此而得到之 di-TMP 的蒸餾釜殘留物，得到少量 bis-TMP 與 tri-TMP 的含 di-TMP 液，且利用有機溶劑令該含 di-TMP 液結晶之際，藉由 (1) 使用預定的結晶原料、(2) 利用加壓以超過該有機溶劑之沸點的溫度開始結晶，並以 2°C/分以下的速度冷卻，而可以高回收率，且容易地得到無著色高純度的 di-TMP。

產業上利用性

根據本發明，可由 TMP 製造時產生的粗 di-TMP，以簡便的方法，且以高回收率於工業上有利地製造高純度的 di-TMP，並可作為聚丙烯酸酯、聚醚多元醇、聚胺基甲酸乙酯、醇酸樹脂、

合成潤滑油等之原料有效地利用。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100132288

※申請日：100.9.7

※IPC 分類：

C07C 28/38 (2006.01)
28/38 (2006.01)
28/50 (2006.01)
31/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二三羥甲基丙烷之製造方法

METHOD OF PRODUCING DITRIMETHYLOLPROPANE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種將以下(1)、(2)作為特徵的二三羥甲基丙烷之製法。

(1) 將在分離精製三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物以特定的條件再蒸餾，得到 bis-TMP 與 tri-TMP 的含量為預定量的含二三羥甲基丙烷液。

(2) 在藉由有機溶劑令該含二三羥甲基丙烷液結晶之際，在加壓下，且在超過該有機溶劑於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 2°C/分以下的速度冷卻。

根據前述製法，可由製造三羥甲基丙烷之際得到的蒸餾釜殘留物，以簡便的方法，且於工業上有利地製造高純度的二三羥甲基丙烷。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method of producing ditrimethylolpropane, the method comprising steps (1) and (2) below:

(1) redistilling, under specific conditions, a distillation still residue obtained when isolating purified trimethylolpropane, thus obtaining a ditrimethylolpropane-containing liquid containing predetermined amounts of bis-TMP and tri-TMP, and

(2) crystallizing the ditrimethylolpropane-containing liquid using an organic solvent, by starting the crystallization under pressure

at a temperature exceeding the boiling point of the organic solvent at atmospheric pressure, and then cooling the liquid at a rate not exceeding 2°C/minute.

By using this production method, high-purity ditrimethylolpropane can be produced from the distillation still residue obtained when preparing trimethylolpropane, by a simple and industrially advantageous method.

七、申請專利範圍：

1.一種二三羥甲基丙烷之製造方法，係為於鹼催化劑之存在下，由包含令正丁醛與甲醛反應而得到的三羥甲基丙烷（TMP）、二三羥甲基丙烷（di-TMP）、三三羥甲基丙烷（tri-TMP）及雙三羥甲基丙烷（bis-TMP）的反應液回收二三羥甲基丙烷的方法，其特徵在於：

具有步驟（VI）及步驟（VII）；

步驟（VI），將反應液（A1）以蒸餾去除未反應甲醛而得到含三羥甲基丙烷液（A2），接著以有機溶劑（Y1）萃取反應產物，藉由蒸餾去除有機溶劑（Y1），並蒸餾得到的粗三羥甲基丙烷（A3），且蒸餾在分離精製三羥甲基丙烷（A4）之際得到的蒸餾釜殘留物；

步驟（VII），藉由由脂肪族酮構成的有機溶劑（Y2）而令得到的含二三羥甲基丙烷液結晶；

且（1）步驟（VI）之蒸餾餾分中的 bis-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 10 質量份以下，而 tri-TMP 相對於 di-TMP 100 質量份，為 5 質量份以下，

（2）步驟（VII）中，在加壓下，且在超過該有機溶劑（Y2）於常壓下之沸點的溫度開始結晶，並以 2°C／分以下的速度冷卻。

2.如申請專利範圍第 1 項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，具有以下步驟：

步驟（I），於鹼催化劑之存在下，令正丁醛與甲醛反應，得到包含三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、以及作為副產物之雙三羥甲基丙烷以及／或是三三羥甲基丙烷的反應液（A1）；

步驟（II），藉由蒸餾而將未反應甲醛自反應液（A1）中去除，得到含三羥甲基丙烷液（A2）；

步驟（III），藉由有機溶劑（Y1）而萃取包含於含三羥甲基丙烷液（A2）的反應產物；

步驟（IV），藉由蒸餾而將有機溶劑（Y1）自以步驟（III）得到的萃取液中去除，得到粗三羥甲基丙烷（A3）；

步驟(V)，蒸餾粗三羥甲基丙烷(A3)，並分離精製三羥甲基丙烷(A4)，自釜殘留物得到含二三羥甲基丙烷液(B1)；

步驟(VI)，更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液(B1)，分離作為餾分之含二三羥甲基丙烷液(B2)；以及

步驟(VII)，藉由由脂肪族酮構成的有機溶劑(Y2)而令含二三羥甲基丙烷液(B2)結晶，得到二三羥甲基丙烷(B3)。

3.如申請專利範圍第1或2項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VI)中，使用組合薄膜蒸發器與精餾塔的蒸餾器，且於更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液(B1)之際的塔底壓力為0.1~1.0kPa。

4.如申請專利範圍第1~3項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VI)中，在更進一步蒸餾含二三羥甲基丙烷液(B1)之際的塔底溫度為250~300℃。

5.如申請專利範圍第1~4項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，供給至該步驟(VII)的含二三羥甲基丙烷液(B2)之二三羥甲基丙烷的濃度，相對於二三羥甲基丙烷100質量份，係為5質量份以下。

6.如申請專利範圍第1~5項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，供給至該步驟(VII)的含二三羥甲基丙烷液(B2)之雙三羥甲基丙烷的濃度，相對於二三羥甲基丙烷100質量份，係為10質量份以下。

7.如申請專利範圍第1~6項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VII)所使用的有機溶劑(Y2)為丙酮。

8.如申請專利範圍第1~7項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VII)中，有機溶劑(Y2)／含二三羥甲基丙烷液(B2)的質量比為0.5~20。

9.如申請專利範圍第1~8項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VII)中，結晶起始溫度為70~90℃。

10.如申請專利範圍第1~9項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟(VII)中，結晶起始壓力為0.11~0.3MPa。

11.如申請專利範圍第 1~10 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，保持於結晶起始溫度 0.1~5 小時。

12.如申請專利範圍第 1~11 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的溫度為 40~20°C。

13.如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的壓力為 100~20kPa。

14.如申請專利範圍第 1~13 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，藉由將蒸發的有機溶劑（Y2）冷卻並回歸結晶系而進行結晶時的熱之去除。

八、圖式：

無

11.如申請專利範圍第 1~10 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，保持於結晶起始溫度 0.1~5 小時。

12.如申請專利範圍第 1~11 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的溫度為 40~20°C。

13.如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，結晶結束時的壓力為 100~20kPa。

14.如申請專利範圍第 1~13 項中任一項之二三羥甲基丙烷之製造方法，其中，該步驟（VII）中，藉由將蒸發的有機溶劑（Y2）冷卻並回歸結晶系而進行結晶時的熱之去除。

八、圖式：

無

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