200914416

發明專利說明書

（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）

※ 申請案號：97126088 C07C 67/56, 69/54

※ 申請日期：97.7.16 ※IPC 分類：B01D 15/00

一、發明名稱：（中文/英文）

藉由在粉末吸附劑上之過濾吸附作用自(甲基)丙烯酸酯移除酸方法

PROCESS FOR REMOVING ACIDS FROM (METH)ACRYLIC ESTERS BY FILTERING ADSORPTION ON A PULVERULENT ADSORBENT

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

德商巴地斯顏料化工廠
BASF SE

代表人：（中文/英文）

1. 貝蕾爾
   BIELLER
2. 寇斯特
   KOESTER

住居所或營業所地址：（中文/英文）

德國勞域沙芬市
67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國　籍：（中文/英文）

德國　GERMANY

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 剛特　利波斯基
   LIPOWSKY, GUNTER
2. 法蘭克　侯菲爾
   HOEFER, FRANK

國　籍：（中文/英文）

1. 德國　GERMANY
2. 德國　GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年07月19日；07112758.3

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由在至少一種粉末吸附劑上之過濾吸附作用自(甲基)丙烯酸酯移除酸之新穎方法。本發明另外係關於粉末材料之用途，該等粉末材料包含至少一種作為自(甲基)丙烯酸酯移除酸之過濾吸附劑之物質或由其組成，該物質係選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。

【先前技術】

在本發明上下文中，表述「(甲基)丙烯酸」應理解為意指「丙烯酸或甲基丙烯酸」亦及「丙烯酸及甲基丙烯酸」之縮寫。因此，表述「(甲基)丙烯酸酯」應理解為意指「丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯」亦及「丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯」之縮寫。

藉由丙烯酸及/或甲基丙烯酸與烷基中具有1至8個碳原子之脂肪族單醇、環烷基中具有4至7個碳原子之環脂族單醇或烯烴(例如異丁烯)之酯化作用製備之(甲基)丙烯酸酯仍然可包含相當數量的酸，例如(甲基)丙烯酸、二丙烯酸、甲酸、乙酸及丙酸。該等酸可導致(甲基)丙烯酸酯再分解。因此應致力於儘量減少(甲基)丙烯酸酯中的酸含量。

例如，捷克專利第279 181號揭示藉由蒸餾降低甲基丙烯酸甲酯中的甲基丙烯酸含量。然而，蒸餾所需熱應力可

引發甲基丙烯酸甲酯之不期望再分解及/或甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯之不期望寡聚反應及/或聚合反應。

在固體上的有機酸之吸附作用或過濾吸附作用(參閱Römpp Online 2007，「Filtrierende Adsorption」)本身已為吾人所熟知。在本發明上下文中，術語「過濾吸附作用」亦包括自無溶劑(甲基)丙烯酸酯吸附酸。

例如，國際專利申請案第WO 2004/103516 A1號闡述藉由聚亞胺上的吸附作用移除酸，例如硫酸、鹽酸或對甲苯磺酸。

C.L. Munson、A.A. Garcia、Y. Kuo、M. Frierman及C.J. King在Separation and Purification Methods，1987，第16卷，第65至89頁中之文章揭示藉助活性炭或離子交換劑自水中移除乙酸。

根據Y.-Y. Chen在Wuli Huaxue Xuebao，2002，第18卷，第62至65頁中之文章，可藉由矽膠上的吸附作用自水移除丙酸及丁酸。

已檢測經不同處理的玻璃表面對乙醇或苯中丙酸之吸附作用。未檢測到來自乙醇的吸附作用。吸附作用可能來自苯，但其與表面處理無關(參閱S. Furuuchi、H. Sakata及S. Noguchi在Asahi Garasu Kenyuku Hokoku，1975，第25卷，第21至28頁中之文章及International Congress on Glass [Papers]，第10屆(1974)，會議日期1974年，第9卷，第77至84頁)。

正十四烷基硫酸鈉及丙酸吸附於活性炭上，且檢查擴散

機制(參閱M.J. Schwuger在Fortschrittsberichte über Kolloide und Polymere，1971，第55卷，第91至96頁中之文章)。

可藉由活性炭上的吸附作用自水中移除乙酸及丙酸、亦及其鈉鹽及鉀鹽(參閱E. Angelescu及V.N. Comanescu在Bulletin de la Societé Chimique，Romania，1928，第10卷，第170至182頁中之文章)。

吸附作用或過濾吸附作用自(甲基)丙烯酸酯移除酸之用途尚未為人所知。

【發明內容】

本發明目的

本發明之目的係尋找自(甲基)丙烯酸酯移除酸之新穎方法，其不再具有先前技術之缺點且允許(甲基)丙烯酸酯中的酸含量降低至<100 ppm，且其中(甲基)丙烯酸酯不發生任何顯著再分解，及/或(甲基)丙烯酸酯及/或(甲基)丙烯酸不發生任何顯著寡聚反應及/或聚合反應。

在本發明上下文中，詞語「顯著地」意指藉由再分解及/或寡聚反應及/或聚合反應所形成不期望產物之量低於檢測其之常規習知方法之檢測極限，或者不期望產物之量必須足夠小以使其既不破壞本發明方法之性能亦不降低產物品質。

自(甲基)丙烯酸酯移除酸之新穎方法應可以簡單方式來實施，其不使用額外大型裝置且無安全需求或量測及控制需求。

另外，本發明目的係尋找粉末材料之新穎用途，該等粉末材料包含至少一種選自由下列組成之群之物質或由其組成：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。

藉助本發明方法獲得之酸含量<100 ppm之(甲基)丙烯酸酯應特別適用於製備用於特定最終用途之(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物，例如汽車修補漆之高價值黏合劑。

本發明之解決方案

因此，已發現自(甲基)丙烯酸酯移除酸之新穎方法，其中藉由在至少一種粉末吸附劑上之過濾吸附作用自(甲基)丙烯酸酯移除酸，且在下文中將該方法稱為「本發明之方法」。

亦已發現粉末材料之新穎用途，該等粉末材料包含至少一種作為自(甲基)丙烯酸酯移除酸之過濾吸附劑之物質或由其組成，該物質選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物，該用途在下文中稱為「本發明之用途」。

本發明之優點

參照先前技術，令熟習此項技術者驚訝且意外地，本發明所論述問題可藉助本發明之方法及本發明之用途來解決。

具體而言，令人驚訝地，本發明之方法甚至可以簡單方式在工業規模上快速實施，其不使用任何額外大型裝置且

無安全要求、或量測及控制要求。

甚至更令人驚訝地，基於本發明之用途及本發明之方法，可能將(甲基)丙烯酸酯中的酸含量降低至<100 ppm(尤其<50 ppm)，且其中(甲基)丙烯酸酯不發生任何顯著再分解，及/或(甲基)丙烯酸酯及/或(甲基)丙烯酸不發生任何顯著寡聚反應及/或聚合反應。

尤其是，藉助本發明之方法所獲得酸含量<100 ppm之(甲基)丙烯酸酯特別適用於製備用於特定最終用途之(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物，例如汽車修補漆之高價值黏合劑。

【實施方式】

本發明之方法可用於自(甲基)丙烯酸酯移除酸，較佳為有機酸。

眾所周知，在工業規模生產中獲得的(甲基)丙烯酸酯包含相當數量的酸，例如未轉化之(甲基)丙烯酸、二丙烯酸及/或飽和有機酸。已發現飽和有機酸通常係烷基中具有1至4個碳原子的鏈烷單羧酸，尤其甲酸、乙酸及丙酸。

另外，亦可能存在酸(例如硫酸或磺酸)之殘餘物，其一般用作酯化作用觸媒。

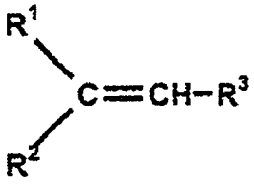
本發明之方法較佳係藉由(甲基)丙烯酸之酸催化酯化反應製備之(甲基)丙烯酸酯進行。

較佳用至少一種選自由下列組成之群的化合物實施酯化反應：

- 烷基中較佳具有1至20、較佳具有1至16且更佳具有1至

10個碳原子的脂肪族單醇，尤其甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇及正癸醇；

- 環烷基中較佳具有4至20、較佳具有5至16且更佳具有6至10個碳原子的環脂族單醇，尤其環己醇或衍生自降莰烷、二環[2.2.2]辛烷、萘烷、茚烷或金剛烷之單醇；
- 羥基鍵結至脂肪族或環脂族碳原子且烷基環烷基中較佳具有5至30、較佳具有7至20且更佳具有7至10個碳原子的脂肪族-環脂族單醇，尤其2-、3-或4-甲基-、-乙基-、-丙基-、-異丙基-、-正丁基-或-第三丁基-環己醇、及羥甲基-、2-羥乙基-、3-羥丙基-或4-羥丁基環己烷；
- 羥基鍵結至脂肪族碳原子且烷基芳基中較佳具有7至30、較佳具有7至20且更佳具有7至10個碳原子的脂肪族-芳香族單醇，尤其苄基醇、2-羥乙基-、3-羥丙基-、或4-羥丁基苯；
- 羥基鍵結至環脂族碳原子且環烷基芳基中較佳具有10至30、較佳具有10至20且更佳具有10至16個碳原子的環脂族-芳香族單醇，尤其2-、3-或4-苯基環己醇；
- 羥基鍵結至脂肪族或環脂族碳原子且烷基環烷基芳基中較佳具有11至30、較佳具有13至20且更佳具有13至16個碳原子的脂肪族-環脂族-芳香族單醇，尤其1-羥甲基-2-、-3-或-4-苯基環己烷、2-甲基-3-、-4-、-5-或-6-苯基環己醇、或2-、3-或4-苯基苄基醇；及
- 通式I之烯烴：



(I).

在通式I中，R^1及R^2係相同或不同且各自為較佳具有1至10、較佳具有1至6且更佳具有1至4個碳原子之烷基，且尤其係甲基或乙基。

在通式I中，R^3係

- 氫原子；
- 較佳具有1至20、較佳具有1至10且更佳具有1至4個碳原子的烷基，最佳係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基，尤其係甲基或乙基；
- 較佳具有4至20、較佳具有5至16且更佳具有6至10個碳原子的環烷基，尤其係環己烷或衍生自降莰烷、二環[2.2.2]辛烷、萘烷、茚烷或金剛烷之基團；
- 較佳具有6至30、較佳具有6至20且更佳具有6至14個碳原子的芳基，尤其係苯基或衍生自萘及菲之基團；
- 經由脂肪族或環脂族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子且較佳具有5至30、較佳具有7至20且更佳具有7至10個碳原子的烷基環烷基，尤其係衍生自甲基環己烷、乙基環己烷、丙基環己烷、正丁基環己烷、異丁基環己烷或第三丁基環己烷之基團；
- 經由脂肪族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子且較佳具有7至30、較佳具有7至20且更佳具有7至10個碳原子的烷基芳基，尤其係衍生自甲苯、二甲苯、乙苯、

丙苯、異丙苯、正丁苯、異丁苯或第三丁基苯之基團；

- 經由環脂族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子且較佳具有10至30、較佳具有10至20且更佳具有10至16個碳原子的環烷基芳基，尤其係衍生自環己基苯之基團；或
- 經由脂肪族、環脂族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子且較佳具有11至30、較佳具有11至20且更佳具有11至16個碳原子的烷基環烷基芳基，尤其係衍生自1-甲基-2-、-3-或-4-環己基苯之基團。

尤佳者係使用至少一種通式I之烯烴實施酯化反應。極佳者係使用通式I之烯烴，其中R^3基團係烷基。

具體而言，用異丁烯實施酯化反應。具體而言，出於該目的，使用德國專利申請案第100 36 958 3 A1號，第2欄第[0011]段至第11欄第[0071]段中詳述之方法。

因此，在(甲基)丙烯酸酯包含(甲基)丙烯酸第三丁酯作為主要成份或基本由其組成之情形下，可使用本發明之方法及本發明之用途。

在本發明方法中，藉由過濾吸附作用移除酸。根據Römpp Online 2007，「Filtrierende Adsorption」，此應理解為意指過濾方法，其中當待分離混合物溶於適宜溶劑中且經由僅保留一種組份之吸附劑過濾溶液時，兩種化學上相異之物質基於其不同的吸附能力而彼此分離。過濾吸附與普通吸附之差異在於其選擇性，其係藉由選擇選擇性溶劑及適宜吸附劑來達成。

在此上下文中，發現本發明方法之另一優點係：亦可移

除仍存在的用於催化之酸殘餘物，例如硫酸或磺酸。

本發明方法之另一極佳優點係：本發明中過濾吸附作用不需要額外溶劑，因為令人驚訝地甚至在無額外溶劑之情況下即可獲得完全或基本完全移除酸所需的高選擇性。

在本發明之方法中，使用至少一種粉末吸附劑。

吸附劑係惰性吸附劑。在本發明之上下文中，若吸附劑可吸附酸但在本發明方法之較佳實施條件(參見下文)下，甚至在經延長接觸時間(較佳至少一周)後，其既不與(甲基)丙烯酸酯反應及/或溶於其中且亦不引起及/或催化酸及/或(甲基)丙烯酸酯之分解及/或聚合反應則可認為吸附劑係「惰性的」。

吸附劑較佳係選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。

適合的有機鹼性陰離子交換劑係三維交聯酚醛樹脂、苯乙烯與二乙烯苯之共聚物、或甲基丙烯酸酯與二乙烯苯之共聚物，其具有一級、二級、三級及/或四級銨基團(亦參見Römpp Online 2007，「lonenaustauscher」)。適合的有機鹼性離子交換劑由(例如)Rohm及Haas以商品名Amberlite®、Amberlyst®或Ambersep®銷售。

適合的含胺基之聚合鹼係聚乙烯亞胺(亦參見Römpp Online 2007，「Polyethylenimine」)或胺甲基化聚苯乙烯或具有苯乙基二乙胺、苯乙基嗎啉或苯乙基六氫吡啶且可以商標ScavengePore®樹脂自Rapp Polymere GmbH獲得的

聚苯乙烯。

適合的分子篩之實例係沸石(亦參見Römpp Online 2007，「Molekularsiebe」)。

適合的無機鹼性鹽之一實例係碳酸鉀。

適合的金屬氧化物之實例係活性氧化鋁，其係藉由沈澱方法自鋁鹽溶液製備或藉由在低溫下煅燒自α-氫氧化鋁製備或藉由衝擊加熱製備(亦參見Römpp Online 2007，「Aluminiumoxide」)。

適合的金屬氫氧化物之一實例係氫氧化鈣。

具體而言，在本發明之方法中使用碳酸鉀或氫氧化鈣作為吸附劑。

吸附劑可存在於載體上，從上述觀點來講，該載體係惰性的但其具有額外特性，即其僅在極小程度上吸附酸(即使能吸附)且亦不受酸攻擊。

惰性載體較佳係選自由二氧化矽及矽酸鹽組成之群。具體而言，所用二氧化矽係矽膠且所用矽酸鹽係矽藻土(kieselguhrs)或矽藻泥(diatomaceous earths)(亦參見Römpp Online 2007，「Kieselgele」及「Kieselgur」)。

含載體及不含載體吸附劑係粉狀。所選擇粒徑及粒徑分佈可使得：首先，表面面積大至足以使酸與吸附劑快速接觸並發生酸之全量吸附，且另一方面，維持易過濾性，即在流經粉末期間不累積過量壓力。因此熟習本項技術者可基於其一般技術知識(若適宜可藉助一些探索性試驗)以簡單方式來確定適合的粒徑及粒徑分佈。

藉由篩分分析可確定，含載體及不含載體吸附劑之平均粒徑較佳係50至200 μm，較佳係50至150 μm，且尤其係約80至120 μm。最大粒徑較佳係<500 μm。較佳地，吸附劑所包含粒徑<5 μm的微粒(若存在)僅佔極小部分。

每單位質量待純化(甲基)丙烯酸酯所用吸附劑數量在不同情形下可大幅度變化，且一方面主要取決於(甲基)丙烯酸酯中之酸含量且另一方面取決於吸附劑表面上之可用鹼性反應位點。因此熟習本項技術者可基於其技術知識(若適宜可藉助一些探索性試驗)來確定個別情形下適合的吸附劑數量。

本發明方法之又一特別優點在於，其以實驗室、試驗工廠及生產規模進行時，沒有任何問題。本發明之方法不具有任何特殊組織特徵，但可在適於過濾吸附作用的常規習知裝置(例如攪拌罐、管柱及過濾組件)中連續或分段進行，且可使用常規習知安全措施來處理(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸酯。

在本發明方法中，吸附劑較佳以含酸(甲基)丙烯酸酯流經之填裝材料床之形式存在。填裝材料床較佳置於過濾組件中。具體而言，填裝材料床或過濾組件存在於待過濾(甲基)丙烯酸酯之儲存罐(例如儲存罐)與經過濾(甲基)丙烯酸酯之運輸容器(例如罐式卡車)之間之給料管線中。

本發明之方法較佳係在0至50℃、較佳10至40℃且尤其15至35℃之溫度下實施。其可在標準壓力或高壓下實施，較佳在高達6×10^6 Pa之壓力下實施。

本發明之方法可以簡單且無問題之方法提供酸含量<100 ppm(較佳<50 ppm)之(甲基)丙烯酸酯。本發明方法之極佳優點係可以簡單方式獲得酸含量低於檢測極限之(甲基)丙烯酸酯，尤其係(甲基)丙烯酸第三丁酯。

實例

實例1至9

在吸附器管柱上自甲基丙烯酸第三丁酯移除乙酸、丙酸及甲基丙烯酸

一般試驗方法：

將甲基丙烯酸第三丁酯(TBMA)與150 ppm乙酸、200 ppm丙酸及150 ppm甲基丙烯酸混合。用約1g表1所列的吸附劑填裝每一長125 mm且直徑4 mm之HPLC管柱。在每一情形下以2 ml/min之恆定流速用HPLC幫浦將含酸TBMA泵送至HPLC柱中。在每一情形下壓力係1.7至1.8×10^6 Pa。

對每一管柱而言，在15至30分鐘間隔內改變各部分。在每一情形下將各部分中的2 g分別與每一情形下的4 g TRIS溶液[存於蒸餾水中之300 ppm TRIS(=參(羥甲基)胺基甲烷)]混合且將其劇烈震蕩60 s。相分離後，在每一情形下自水相採樣。藉由離子層析法用Metrohm®離子層析儀(包括幫浦、交換器及評價PC；管柱：Hamilton PRP X100；溶析液：1 mmol/l存於9:1水/甲醇中之鄰苯二甲酸，用TRIS調節至pH 4.3；注射體積：10 µl；流速：1.5 ml/min)來量測樣品中之酸含量。

根據特定管柱中酸保留時間之長短來評估酸移除之品

質，且如下所述以比較方式實施定性等級評定：「+」=滿意；「++」=良好；「+++」=極佳。表1概述所用吸附劑及其等級評定。

表1 所用吸附劑及酸移除之品質

實例	吸附劑	等級
1	Amberlite®A21[a)]	++
2	乾燥Amberlite® IRA 96[a)]	+
3	乾燥Amberlyst® IRA 67[a)]	+
4	乾燥Ambersep® 900 OH[a)]	++
5	氫氧化鈣粉末	+++[b)]>
6	碳酸鉀粉末	+++[c)]
7	中性活性Alox 90[d)]	++
8	5埃分子篩	+
9	ScavengePore®苯乙基六氫吡啶[e)]	+

a) 來自Rohm及Haas之有機鹼性陰離子交換劑；

b) 平均粒徑(篩分分析)：100 μm；不再能檢測到酸；在理論上對3.6 kg TBMA而言0.84 g氫氧化鈣即足夠；

c) 平均粒徑(篩分分析)：100 μm；不再能檢測到酸；在理論上對4.41 kg TBMA而言1.52 g碳酸鉀即足夠；

e) 活性氧化鋁；

d) 來自Rapp Polymere GmbH之含苯乙基六氫吡啶之聚苯乙烯。

據發現在每一情形下平均粒徑(篩分分析)為100 μm之粉狀氫氧化鈣及碳酸鉀皆係最有效吸附劑。

實例10

自丙烯酸酯移除丙烯酸及自甲基丙烯酸酯移除甲基丙烯酸

一般試驗方法：

藉由電勢滴定來測定丙烯酸第三丁酯(TBA)、TBMA、丙烯酸正丁酯(NBA)、丙烯酸甲酯(MA)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)中的丙烯酸(AA)及甲基丙烯酸(MAA)之含量。在每一情形下使200 ml所提及酯分別與每一情形下的0.5g、5g及20g平均粒徑(篩分分析)為100 μm之碳酸鉀粉末混合且將其攪拌2小時。隨後，過濾出碳酸鉀，且藉由電勢滴定來測定濾液中之酸含量。試驗結果展示於表2中。該等結果再次顯示碳酸鉀粉末具有尤其高之活性。

表2：實例10-試驗結果

(甲基)丙烯酸酯：	TBA	TBMA	NBA	MA	MMA
酸含量(ppm)：					
未經處理	514 (AA)	206 (MAA)	47 (AA)	15(AA)	12 (MAA)
0.5 g碳酸鉀：	404	170	37	15	12
5 g碳酸鉀：	135	63	10	10	10
20 g碳酸鉀：	14	14	<10	<10	<10

實例11

在生產規模中用碳酸鉀自TBMA移除酸

對於實例12而言，使用酸含量為500 ppm之TBMA。用17 m^3/h之TBMA填裝容量為50 t之罐式卡車。在該過程中，使TBMA經過包含235 kg平均粒徑(篩分分析)為100

μm之碳酸鉀粉末之過濾組件。所得罐裝載物之酸含量係<50 ppm。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種自(甲基)丙烯酸酯移除酸之方法，其中藉由在至少一種粉末吸附劑上之過濾吸附作用，自(甲基)丙烯酸酯移除酸；且係關於粉末材料之用途，該等粉末材料包含至少一種作為自(甲基)丙烯酸酯移除酸之過濾吸附劑之物質或由其組成，該物質選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。

六、英文發明摘要：

A process for removing acids from (meth)acrylic esters, in which the acids are removed from the (meth)acrylic esters by filtering adsorption over at least one pulverulent adsorbent; and the use of pulverulent materials which comprise or consist of at least one substance selected from the group consisting of organic basic anion exchangers, polymeric bases containing amino groups, molecular sieves, inorganic basic salts, metal oxides and metal hydroxides as a filtering adsorbent for removing acids from (meth)acrylic esters.

十、申請專利範圍：

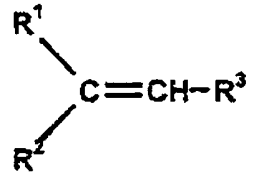
1. 一種自(甲基)丙烯酸酯移除酸之方法，該方法包含藉由在至少一種粉末吸附劑上之過濾吸附作用自該等(甲基)丙烯酸酯移除該等酸。
2. 如請求項1之方法，其中該吸該附劑選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。
3. 如請求項2之方法，其中該吸附劑選自由下列組成之群：無機鹼性鹽及金屬氫氧化物。
4. 如請求項3之方法，其中所用無機鹼性鹽係碳酸鉀且所用金屬氫氧化物係氫氧化鈣。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中該吸附劑係存於惰性載體上。
6. 如請求項5之方法，其中該惰性載體係選自由下列組成之群：二氧化矽及矽酸鹽。
7. 如請求項6之方法，其中所用二氧化矽係矽膠且所用矽酸鹽係矽藻土(kieselguhrs)或矽藻泥(diatomaceous earths)。
8. 如請求項1至7中任一項之方法，其中藉由篩分分析法測得該等含載體及不含載體吸附劑具有自50至200 μm之平均粒徑。
9. 如請求項8之方法，其中該平均粒徑係自50至150 μm。
10. 如請求項1至9中任一項之方法，其中移除選自由下列組成之群之酸：(甲基)丙烯酸、二丙烯酸及飽和有機酸。

11. 如請求項10之方法，其中所移除之飽和有機酸係烷基中具有1至4個碳原子之鏈烷單羧酸。

12. 如請求項11之方法，其中移除選自由甲酸、乙酸及丙酸組成之群之鏈烷單羧酸。

13. 如請求項1至12中任一項之方法，其中藉由(甲基)丙烯酸之酸催化酯化反應來製備該等(甲基)丙烯酸酯。

14. 如請求項13之方法，其中(甲基)丙烯酸係經至少一種選自由下列組成之群之化合物酯化：脂肪族單醇、環脂族單醇、羥基鍵結至脂肪族或環脂族碳原子之脂肪族-環脂族單醇、羥基鍵結至脂肪族碳原子之脂肪族-芳香族單醇、羥基鍵結至環脂族碳原子之環脂族-芳香族單醇、羥基鍵結至脂肪族或環脂族碳原子之脂肪族-環脂族-芳香族單醇、及通式I之烯烴：



(I)

其中R^1及R^2可相同或不同且二者均為烷基，且R^3係氫原子、烷基、環烷基、芳基、經由脂肪族或環脂族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子之烷基環烷基、經由脂肪族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子之烷基芳基、經由環脂族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子之環烷基芳基、或經由脂肪族、環脂族或芳香族碳原子鍵結至烯烴不飽和碳原子之烷基環烷基芳基。

15. 如請求項14之方法，其中所用通式I之烯烴係異丁烯。

16. 如請求項1至15中任一項之方法，其中在移除該等酸後，該等(甲基)丙烯酸酯之殘餘酸含量係<100 ppm。

17. 如請求項13之方法，其中該殘餘酸含量係<50 ppm。

18. 如請求項1至17中任一項之方法，其中將該吸附劑置於含酸(甲基)丙烯酸酯流經之填裝材料床中。

19. 如請求項18之方法，其中將該填裝材料床置於過濾組件中。

20. 如請求項18或19之方法，其中將該填裝材料床或過濾組件置於待過濾(甲基)丙烯酸酯之儲存罐與經過濾(甲基)丙烯酸酯之運輸容器之間之給料管線中。

21. 一種粉末材料之用途，該等粉末材料包含至少一種作為自(甲基)丙烯酸酯移除酸之過濾吸附劑之物質或由其組成，該物質係選自由下列組成之群：有機鹼性陰離子交換劑、含胺基之聚合鹼、分子篩、無機鹼性鹽、金屬氧化物及金屬氫氧化物。

22. 如請求項21之用途，其中該等粉末材料係選自由下列組成之群：無機鹼性鹽及金屬氫氧化物。

23. 如請求項22之用途，其中所用金屬氫氧化物係氫氧化鈣且所用鹼性鹽係碳酸鉀。

24. 如請求項21至23中任一項之用途，其特徵在於該吸附劑係在惰性載體上。

25. 如請求項24之用途，其中該惰性載體選自由二氧化矽及矽酸鹽組成之群。

26. 如請求項25之用途，其中所用二氧化矽係矽膠且所用矽酸鹽係矽藻土或矽藻泥。

27. 如請求項21至26中任一項之用途，其中藉由篩分分析測定，該等含載體或不含載體吸附劑具有自50至200 μm之平均粒徑。

28. 如請求項27之用途，其中該平均粒徑係自50至150 μm。

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)