



(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 201406717 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：102115443

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C07C57/055 (2006.01)

C07C57/07 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/03

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/075033

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)

德國

(72)發明人：張正風 ZHANG, ZHENG FENG (DE)；考貝爾 喬哈德 KOELBL, GERHARD

(DE)；沙多羅里 羅倫莎 SARTORELLI, LORENZA (IT)；希爾特納 赫斯特

HILTNER, HORST (DE)；王匯晟 WANG, HUI SHENG (CN)；麥可 米寇 MICHEL,

MIRKO (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

高純度不變黃的（甲基）丙烯酸之製法

PROCESS FOR PREPARATION OF HIGHLY PURE, NON-YELLOWING (METH) ACRYLIC ACID

(57)摘要

本發明係關於在胺的存在下，製造要求長期顏色安定性的高科技應用所須之高純度不變黃的(甲基)丙烯酸之方法。



(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 201406717 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：102115443

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C07C57/055 (2006.01)

C07C57/07 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/03

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/075033

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)

德國

(72)發明人：張正風 ZHANG, ZHENG FENG (DE)；考貝爾 喬哈德 KOELBL, GERHARD

(DE)；沙多羅里 羅倫莎 SARTORELLI, LORENZA (IT)；希爾特納 赫斯特

HILTNER, HORST (DE)；王匯晟 WANG, HUI SHENG (CN)；麥可 米寇 MICHEL,

MIRKO (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

高純度不變黃的（甲基）丙烯酸之製法

PROCESS FOR PREPARATION OF HIGHLY PURE, NON-YELLOWING (METH) ACRYLIC ACID

(57)摘要

本發明係關於在胺的存在下，製造要求長期顏色安定性的高科技應用所須之高純度不變黃的(甲基)丙烯酸之方法。

發明摘要

※申請案號：102115443

※申請日：102 年 04 月 30 日

※IPC 分類：

C07C 57/65 (2005.01)
57/67 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度不變黃的(甲基)丙烯酸之製法

Process for preparation of highly pure, non-yellowing (meth)acrylic acid

【中文】

本發明係關於在胺的存在下，製造要求長期顏色安定性的高科技應用所須之高純度不變黃的（甲基）丙烯酸之方法。

【英文】

This invention relates to a process of preparing highly pure, non-yellowing (meth)acrylic acid necessary for high-tech applications requiring long-term color stability in the presence of amines.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度不變黃的(甲基)丙烯酸之製法

Process for preparation of highly pure, non-yellowing (meth)acrylic acid

【技術領域】

本發明係關於要求長期顏色安定性之高技術應用所須之高純度不變黃的(甲基)丙烯酸之製法。

【先前技術】

先前技術已經知道各種製造甲基丙烯酸之方法。自 C₂-或 C₃-來源合成之後，廣泛地對 C₄-化合物（如異丁烯、三級丁醇、甲基丙烯醛或異丁醛）進行 ACH 法和雜相催化的氣相氧化反應。特別地，經由 C₄ 法製造甲基丙烯酸所形成的醛類副產物吸收 UV 範圍的光，即使於極低濃度亦然，導致非所欲的變黃，其通常亦產生所得應用無法接受的顏色。液體的色度通常以 APHA 值（其藉 ASTM Standard D 1209 或經由 DIN ISO 6271 測定）定量。因此，先前技術已經知道藉由添加與此醛類反應的試劑以降低此種甲基丙烯酸之變色的方法。

US 2001/0016668 中使用醛處理劑，如脂族胺、胍、苯胺、甲苯胺或肼，以自粗質的甲基丙烯酸移除形成顏色的醛類。

DE 10138150 亦建議移除醛的反應物，但於第一純化蒸餾之後添加。

WO 2009/095111 藉由在與大量塔頂迴餾和小量側流產物排放的精餾法期間內或之前，添加脫色劑，以生成高純度甲基丙烯酸。

另一純化法述於 EP 0169254，特別是用於丙烯酸，其在酸觸媒的存在下，經由添加含有巰基的化合物而移除有顏色的雜質。但是，在甲基丙烯酸酯之製法的期間內，添加硫醇，總是附帶產生問題的風險，例如在下游聚合反應期間內之引發期間延長或殘留單體濃度高。

上述之先前技術的例子皆未能生成確實長期顏色安定的（甲基）丙烯酸。例如，在提高溫度的期間內或添加胺或其他聚合反應加速劑之後，藉此製得的（甲基）丙烯酸展現令人無法接受的變黃趨勢。

此處及本發明的所有說明中，（甲基）丙烯酸酯一詞是指甲基丙烯酸酯（如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等）和丙烯酸酯（如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等）及此二者之混合物。

【發明內容】

因此，本發明的目的係避免或至少減少前述缺陷及提出製造具有改良的長期顏色安定性及降低的變黃趨勢之（甲基）丙烯酸的方法。本發明的目的亦提出一種較簡單、更有效率且時間和成本更有效之改良（甲基）丙烯酸

之純度，特別是使其更適合用於下游產物，特別是儘量減少產物著色，的方法。

由界定範圍的申請專利範圍之請求標的解決前述問題之至少一者。取決於界定範圍的申請專利範圍之附屬項描述根據本發明之較佳具體實施例。

由一種製造高純度不變黃的（甲基）丙烯酸之方法提供上述目的解決方案，其步驟包含：

a) 使藉 C4-化合物之氣相氧化法得到之含（甲基）丙烯酸的氣相進行凝結以產生（甲基）丙烯酸水溶液，

b) 自該（甲基）丙烯酸水溶液分離出（甲基）丙烯酸以得到粗質的（甲基）丙烯酸，

c) 使該粗質的（甲基）丙烯酸進行精餾處理，以經由精餾塔的側流出口得到純的（甲基）丙烯酸，

d) 對步驟 c) 中產生之純的（甲基）丙烯酸進行離子交換樹脂處理，

e) 對步驟 d) 中產生的（甲基）丙烯酸進行蒸餾。

在根據本發明之方法的步驟 a) 中進行氣相氧化反應的 C4 化合物較佳地為選自異丁烯、三級丁醇和（甲基）丙烯醛之 C4 化合物或其中的二或更多者之混合物。

在根據本發明之方法的步驟 a) 中進行的氣相氧化反應較佳地在至少一種氧化反應觸媒的存在下發生。若 C4 化合物是異丁烯或三級丁醇，則得到包含（甲基）丙烯酸的氣相之氣相氧化反應可以單步驟發生，此處的單步驟是指形成（甲基）丙烯醛之起始的氧化反應及形成（甲基）

丙烯酸之進一步的氧化反應實質上在相同的反應區內在至少一種觸媒的存在下進行。或者，步驟 a) 中的氣相氧化反應可以多於一個步驟，較佳地以二步驟，的方式在二或更多個彼此分隔的反應區中進行，此處，較佳地有二或更多種觸媒存在，且各觸媒較佳地與其他觸媒分隔地存在於獨立的反應區中。在二步驟氣相氧化反應中，第一步驟較佳地為 C4 化合物轉化成（甲基）丙烯醛的至少部分氧化反應，之後為（甲基）丙烯醛轉化成（甲基）丙烯酸的至少部分氧化反應。據此，例如，第一反應步驟中，較佳地，至少一種適用於至少一種 C4 化合物轉化成（甲基）丙烯醛的觸媒存在，且在第二反應步驟中，至少一種適用於（甲基）丙烯醛轉化成（甲基）丙烯酸的觸媒存在。

用於氣相催化性氧化反應之適當的反應條件為，例如，溫度由約 250°C 至約 450°C，較佳地由約 250°C 至約 390°C 及壓力由約 1 巴至約 5 巴。空間速度可由約 100 至約 6000 小時⁻¹（NTP），及較佳地由約 500 至約 3000 小時⁻¹。C4 進料的氧化反應，例如氣相催化性氧化反應（如異丁烯轉化成（甲基）丙烯醛和 / 或（甲基）丙烯酸）及其觸媒為自文獻（例如 US 5,248,819、US 5,231,226、US 5,276,178、US 6,596,901、US 4,652,673、US 6,498,270、US 5,198,579 或 US 5,583,084）習知者。

用於異丁烯或三級丁醇轉化成（甲基）丙烯醛和 / 或（甲基）丙烯酸之氧化反應之特別佳的觸媒和方法述於 EP 0 267 556，而用於（甲基）丙烯醛轉化成（甲基）丙

烯酸之氧化反應之特別佳的觸媒和方法述於

EP 0 376 117。茲將這些文件以引用方式納入本文中並構成本發明之揭示的一部分。

根據本發明之方法中，（甲基）丙烯酸轉化成（甲基）丙烯酸之氣相氧化反應較佳地於溫度由約 250 至約 350°C 和更低，壓力由約 1 至約 3 巴，及體積載量由約 800 至約 1800 Nl / 升 / 小時的條件下進行。

通常使用氧（例如，空氣形式，或純氧或經至少一種在反應條件下為惰性的氣體（如氮、一氧化碳和二氧化碳中之至少一者）稀釋的氣之形式）作為氧化劑，較佳的氧化劑是空氣，較佳的稀釋劑是氮和 / 或二氧化碳。如果使用二氧化碳作為稀釋氣體，則較佳者為自燃燒回收的二氧化碳。根據本發明之方法的步驟 a) 中之氣相氧化反應所用的氣體較佳地亦包含水，其通常以水蒸氣形式存在。於氣相反應之前或之時或之前和之時，氧、一或多種惰性氣體和水可以引至反應相中或與 C4 化合物合併。

根據本發明之方法的步驟 a) 中，包含（甲基）丙烯酸的氣相經凝結而得到包含（甲基）丙烯酸的水溶液形式之凝結液。此凝結可以藉關於此技術者已知且認為適當的任何方式進行，例如藉由將包含（甲基）丙烯酸的氣相冷卻至低於其組份中之至少一者的露點，特別是低於水和（甲基）丙烯酸中之至少一者的露點。適當的冷卻方法為關於此技術者已知者，例如，藉至少一個熱交換機冷卻，或藉淬冷（例如藉由以液體噴灑氣相，所述的液體是例如

水、含水組成物或有機溶劑（如芳族或脂族烴、或彼等之至少二者之混合物），較佳的有機溶液是在淬冷條件下具有相對低的蒸氣壓者（如庚烷、甲苯或二甲苯），根據本發明，水為較佳者，更佳地，凝結物的至少一部分於淬冷步驟中形成。適當的淬冷法為嫻於此技術之人士已知者，例如，自 DE 21 36 396、EP 297 445、EP 297 788、JP 01193240、JP 01242547、JP 01006233、US 2001/0007043、US 6,596,901、US 4,956,483、US 4,618,709、US 5,248,819 得知，茲將其關於丙烯酸和甲基丙烯酸之淬冷之揭示納入本揭示中並構成本揭示的一部分。根據本發明，較佳地，氣相冷卻至溫度介於 40 和 80°C 之間並以水清洗和 / 或自淬冷步驟凝結，以得到包含（甲基）丙烯酸的水溶液，其亦可包含變化量的雜質（如醋酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸康酸、丙烯酸和甲酸）及醛（如甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛）、酮和未反應的 C4 化合物。這些雜質及水須儘可能地與（甲基）丙烯酸分離，以得到高純度的（甲基）丙烯酸。

根據本發明之方法的較佳具體實施例中，方法步驟 b) 之步驟包含：

b1.1) 藉有機萃取劑，自（甲基）丙烯酸水溶液萃取（甲基）丙烯酸，以得到水相和有機相，之後

b1.2) 藉至少一個熱分離法，分離有機相與有機萃取劑，以得到包含粗質的（甲基）丙烯酸的塔底產物。

方法步驟 b1.1) 中，藉有機萃取劑（例如至少一種有

機溶劑，較佳地為至少一種實質上與水不互溶的有機溶劑，以便形成水相和有機相）自包含（甲基）丙烯酸的水溶液萃取（甲基）丙烯酸。根據本發明之方法之步驟 b）中可使用之較佳的有機溶劑之沸點不同於，較佳地低於，（甲基）丙烯酸的沸點。較佳地，根據本發明之方法中，方法步驟 b1.1）中使用的有機萃取劑於大氣壓下測得的沸點低於 161°C。之後，基本上，此有機萃取劑可以在根據本發明之方法的步驟 b1.2）中，例如藉蒸餾，較佳地至少部分，較佳地實質量地與（甲基）丙烯酸分離，在此其可以在蒸餾設備中以沸點低於純的（甲基）丙烯酸之低沸物形式以較高量地至少部分被移除。經分離的有機萃取劑可任意地於至少一個冷卻和 / 或純化步驟之後再被引至方法步驟 b1.1）中。用於此步驟之較佳的有機溶劑特別選自烷類和芳族，較佳為烷基芳族烴類，至少一種選自庚烷、甲苯和二甲苯之有機溶劑為特別佳者，而庚烷（較佳為正庚烷）為最佳者。此萃取可以藉關於此技術者已知且認為適當的任何方式進行，例如藉清洗塔、相分離器或適合將水相與有機相分離的其他裝置。（甲基）丙烯酸水溶液中所含之（甲基）丙烯酸的至少一部分，較佳至少 50 重量%，較佳至少約 70 重量%，較佳至少約 80 重量%，更佳至少約 90 重量%，被萃取至有機相中。

根據本發明之方法的此具體實施例的步驟 b1.2）中，藉熱分離法，有機萃取劑至少部分自有機相分離出來。適當的熱分離法為關於此技術之人士已知者，據此，根據本

發明，較佳者為蒸餾、精餾等。根據本發明，可進行一或多個分離法。蒸餾步驟中，移除沸點低於（甲基）丙烯酸組份，較佳地於蒸餾塔塔頂、或分餾塔或精餾塔的適當高度移除，並得到富含（甲基）丙烯酸的塔底相。較佳於塔頂移出的較低沸點組份除了由有機萃取劑以外，亦可為副產物（如前述者），及未反應的一或多種 C4 化合物。也可能藉由以水於低溫或以空氣或惰性氣體汽提的方式清洗塔出口氣體，而至少部分回收未反應的一或多種 C4 化合物。回收之未反應的一或多種 C4 化合物可於之後導回氣相氧化反應，以儘量達到高轉化率。

根據本發明之方法的另一較佳具體實施例中，方法步驟 b) 包含方法步驟

b2.1) 自（甲基）丙烯酸水溶液結晶出（甲基）丙烯酸，

b2.2) 任意地，清洗結晶的（甲基）丙烯酸，

b2.3) 使結晶的（甲基）丙烯酸熔化，以得到包含粗質的（甲基）丙烯酸之產物。

步驟 b2.1) 中的結晶處理可藉鑒於此技術之人士已知之用於連續或分批，較佳為連續結晶的方法進行，如動態或靜態結晶法或二者之組合，例如熔融結晶法、刮擦冷卻結晶法、分餾結晶法、層結晶法、懸浮結晶法、落膜結晶法等，或其中的二或更多者之任何組合，以熔融結晶法為佳。若在根據本發明之方法中進行熔融結晶法，則較佳地，結晶法以至少一個結晶和熔融循環進行。根據本發

明，在熔融結晶法的較佳觀點中，使用至少一部分熔融之結晶的（甲基）丙烯酸清洗結晶的（甲基）丙烯酸。適當的方法述於，例如，WO 02/055469、WO 99/14181、WO 01/77056、US 5,504,247，茲將關於結晶法的部分納入參考並構成本揭示的一部分。

根據本發明之方法的步驟 c) 中，步驟 b) 中得到之包含粗質的（甲基）丙烯酸之產物進行進一步的熱分離法，以分離出純的（甲基）丙烯酸。所謂純的（甲基）丙烯酸是指包含以（甲基）丙烯酸和雜質總重計為低於 1 重量%，較佳低於 0.5 重量%，更佳低於 0.3 重量%雜質的（甲基）丙烯酸。此熱分離較佳地為蒸餾，藉此，熔點高於（甲基）丙烯酸的雜質留在塔底產物中，而純的（甲基）丙烯酸較佳地以高於塔之塔底物的含量移出。也可能於塔的頂部和 / 或底部移出（甲基）丙烯酸相。各（甲基）丙烯酸相中所含的雜質量決定其是否被視為根據本發明之純的（甲基）丙烯酸。

根據本發明之方法的較佳觀點中，引至方法步驟 c) 中之包含粗質的（甲基）丙烯酸之產物包含至多 95 重量%，較佳地至多 90 重量%，又更佳地至多 85 重量%，的（甲基）丙烯酸。例如，若根據本發明之方法步驟 b1.1) 中得到的有機相不具有適合本發明的此觀點之（甲基）丙烯酸濃度，則可在根據本發明之方法的熱分離方法步驟 b1.2) 之前調整此濃度，例如藉由添加或移除，較佳地移除相組份。其進行方式可為，例如，藉由中間分離步驟，

例如蒸餾以移出低沸點物或高沸點物、過濾以移出固態雜質、結晶等。

根據本發明之方法的另一較佳觀點中，引至方法步驟 c) 中之包含粗質的甲基丙烯酸之產物之根據 DIN ISO 6271 的 American Public Health Association (APHA) 值為 100-250，較佳地為 250-500，且更佳地為 500-1000。此 APHA 值，亦稱為鉑 - 鈷色值 (Platinum-Cobalt Colour Number) 或 Hazen 值，提供溶液或液體相關於顏色標準鉑 - 鈷比較液的色度評估標準且基本上用於定出材料的變黃特徵，藉此，較高 APHA 值代表較高的黃色度。關於 APHA 值的更多細節，請參考 "The Measurement of Appearance", 2nd ed., Richard S. Hunter and Richard W. Harold, Wiley, 1987, p.211 和 214，及 US 7,002,035 B2，茲將其中之揭示以引用方式納入本文中並構成本發明之揭示的一部分。

根據本發明之方法的較佳具體實施例中，方法步驟 c) 中，純的 (甲基) 丙烯酸藉精餾而自包含粗質的 (甲基) 丙烯酸之產物分離出來，藉此，純的 (甲基) 丙烯酸自用於精餾的塔的側出口移出。

根據本發明之方法的此具體實施例中，較佳地，方法步驟 c) 中之精餾於底部壓力為 0.1-100 毫巴，較佳是 1 至 80 毫巴，且更佳地 10 至 50 毫巴的情況下進行。此壓力範圍低於大氣壓，有助於精餾使用較低溫度，使得方法更溫和，藉此降低 (甲基) 丙烯酸的寡聚反應和聚合反應

的程度，並潛在地導致產率提高和節省能量支出及減少所須之聚合反應抑制劑和 / 或安定劑的量。

根據本發明之方法的此觀點之更佳者中，方法步驟 c) 中的精餾於塔底溫度為由 40-200℃，較佳地由 50-140℃，更佳地由 50-100℃ 的情況下進行。根據本發明之方法的此觀點之特別佳的具體實施例中，方法步驟 c) 中的精餾於塔底溫度低於 90℃ 的情況下進行。

根據本發明，特別佳地，方法步驟 c) 中之純的（甲基）丙烯酸於介於精餾塔的下四分之一和上四分之一之間的高度處被移出，較佳地藉側出口移出。此得以改良的分離方式分離出沸點高於和低於（甲基）丙烯酸的雜質。其他（甲基）丙烯酸餾份亦可於不同高度移出，及自塔頂和 / 或塔底移出。這些其他的（甲基）丙烯酸餾份，即使其所具有的雜質含量使得它們無法被視為根據本發明之純的（甲基）丙烯酸，其通常仍可適合用於不需極高（甲基）丙烯酸純度的應用或進一步加工反應，或者例如若所欲的進一步加工終產物或中間產物具有與所存在的任何雜質顯著不同的熔點或沸點或溶解度的話，則可以在較後的階段，無顯著困難地與雜質分離。

較佳地，根據本發明之方法中，在界定的時程內，自精餾塔的側出口移出之純的（甲基）丙烯酸的量為在相同的時程內，引至精餾塔中之來自方法步驟 b) 之包含粗質的（甲基）丙烯酸之產物的量之 40-80%，較佳地為 50-80%，更佳地為 60-80%。在相同的時程中供應至精餾塔之

來自方法步驟 b) 之包含粗質的 (甲基) 丙烯酸之產物中所包含之剩餘量的 (甲基) 丙烯酸較佳地於精餾塔的塔頂和 / 或塔底排出。

方法步驟 c) 中衍生之純的 (甲基) 丙烯酸在方法步驟 d) 中以陽離子交換樹脂進行進一步處理。經由離子交換樹脂的純化方法為此技術已知者。其可分批或連續進行。根據本發明，以連續塔或流化床法為佳。此陽離子交換樹脂的較佳載量為 0.5-8 當量 / 公斤，更佳地為 2-6 當量 / 公斤，且最佳地為 4-5 當量 / 公斤。此離子交換樹脂為市售品，例如，得自 Rohm & Haas，商標名 Amberlyst[®]。本發明的較佳具體實施例中，離子交換樹脂於使用前先經乾燥。

根據方法 d) 的離子交換處理於溫度介於 30-100℃，較佳地介於 50-90℃ 且更佳地介於 60-80℃ 進行。方法步驟 d) 中，離子交換樹脂對純的 (甲基) 丙烯酸的重量比為 0.1-10%，較佳地為 0.3-8%，更佳地為 0.5-5%。純的 (甲基) 丙烯酸在離子交換方法步驟 d) 中的停留時間是 1-100 分鐘，較佳地為 5-80 分鐘，更佳地為 10-70 分鐘。

得自步驟 d) 之經純化的 (甲基) 丙烯酸在方法步驟 e) 中進行進一步蒸餾，以產生高純度的 (甲基) 丙烯酸。本發明中，高純度的 (甲基) 丙烯酸定義為添加三乙胺 (酸 : 胺比 = 9 : 1) 並於室溫儲存 3 天之後的 APHA 值低於 50 的 (甲基) 丙烯酸。簡單的蒸餾方法步驟 e) 不須要分離塔。此蒸餾於壓力為 10-50 毫巴，更佳地為 10-

20 毫巴，且溫度介於 30-80℃ 之間，較佳地於 50-70℃ 進行。此經高度純化的（甲基）丙烯酸以塔頂產物形式排出，5-20%，較佳地 5-10%，其餘以塔底產物形式排出。

【實施方式】

以下實例用以說明本發明，但不欲造成任何限制：

比較例 1：

方法步驟 c) 產生之純的（甲基）丙烯酸與三乙胺（ NEt_3 ）以酸：胺=9：1 的比例混合並於室溫儲存。根據 DIN ISO 6271 於不同時間（見表 1）測定 APHA 值。

比較例 2：

離子交換樹脂 Amberlyst[®]15，購自 Rohm & Haas，於 65℃ 乾燥 36 小時至恆重。自方法步驟 c) 產生之純的甲基丙烯酸與經乾燥的離子交換樹脂以 100：5 的比例混合並於 75℃ 攪拌 1 小時。之後，混合物經過濾，且濾液與 NEt_3 以 9：1 的比例混合。根據比較例 1 測定濾液的 APHA 值。

實例 1：

以與比較例 2 類似的方式進行此實例，差別在於離子交換處理之後的濾液進行根據方法步驟 e) 的蒸餾處理。

比較例 3：

根據實例 1 進行此實例，但是，甲基丙烯酸對離子交換劑的比僅 100：0.05。APHA 值示於表 2。

實例 2-4：

根據實例 1 進行這些實例，但是，甲基丙烯酸對離子交換劑的比例不同，如表 2 所示。

比較例 4：

根據實例 1 進行此實例，但是，以離子交換劑處理的溫度為室溫而非 75℃（見表 3）。

實例 5-6：

根據實例 1 進行此實例，但是，離子交換處理溫度不同，如表 3 所示。

實例 7-9：

根據實例 1 進行這些實例，但是，離子交換處理時間不同，如表 4 所示。

表 1：APHA 值

	與 NEt ₃ 混合之後的時間			
	開始	1 小時	2-3 天	1-2 週
比較例 1	7	94	156	189(8 天)
比較例 2	18	18	65(3 天)	82(7 天)
實例 1	5	5	10(3 天)	23(7 天)

表 2：離子交換劑的不同比例

		與 NEt ₃ 混合之後的時間				
	MAA / 離子交換劑比例	開始	1 小時	1 天	2-3 天	5-6 天
比較例 3	100/0.05	7	46	70	130	144
實例 2	100/0.1	8	20	35	48	80
實例 3	100/0.5	7	14	21	25	45
實例 4	100/5	5	5	8	10	23

表 3：不同的處理溫度

		與 NEt ₃ 混合之後的時間				
	處理溫度(°C)	開始	1 小時	1 天	2-3 天	5-6 天
比較例 4	23(RT)	7	55	90	115	
實例 5	50	7	20	32	45	
實例 6	75	7	14	21	25	45

表 4：不同的處理時程

		與 NEt ₃ 混合之後的時間				
	處理時程(分鐘)	開始	1 小時	1 天	2-3 天	5-6 天
實例 7	10	8	21	38	49	
實例 8	30	7	12	22	35	
實例 9	60	7	12	18	21	33

申請專利範圍

1.一種製造高純度不變黃的（甲基）丙烯酸之方法，其步驟包含：

a) 使藉 C4-化合物之氣相氧化法得到之含（甲基）丙烯酸的氣相進行凝結以產生（甲基）丙烯酸水溶液，

b) 自該（甲基）丙烯酸水溶液分離出（甲基）丙烯酸以得到粗質的（甲基）丙烯酸，

c) 使該粗質的（甲基）丙烯酸進行精餾處理，以經由精餾塔的側流出口得到純的（甲基）丙烯酸，

d) 對步驟 c) 中產生之純的（甲基）丙烯酸進行離子交換樹脂處理，

e) 對步驟 d) 中產生的（甲基）丙烯酸進行蒸餾。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 b) 包含以有機溶劑萃取該（甲基）丙烯酸水溶液，之後藉熱分離法得到粗質的（甲基）丙烯酸。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中引至步驟 c) 中之該粗質的（甲基）丙烯酸顯示的 APHA 值（根據 DIN ISO 6271）為 100-250，較佳地為 250-500，更佳地為 500-1000。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 c) 中，於界定的時間區間經由側流出口移出之純的（甲基）丙烯酸的量係在相同的時間區間中引至精餾塔之粗質的（甲基）丙烯酸的量之 40-80%。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該離子交

換樹脂於使用前先經乾燥。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 d) 係連續進行。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 d) 中之處理係於溫度介於 30-100℃，較佳地介於 50-90℃，更佳地介於 60-80℃ 進行。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中離子交換樹脂對純的（甲基）丙烯酸之重量比為 0.1-10%，較佳地為 0.3-8%，更佳地為 0.5-5%。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中純的（甲基）丙烯酸在該離子交換步驟 d) 中的停留時間是 1-100 分鐘，較佳地為 5-80 分鐘，更佳地為 10-70 分鐘。