



(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 I398430B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：099145393

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07C29/88 (2006.01) C07C29/74 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/24 美國 61/284,793

(71)申請人：奧克昔亞畢夏普有限責任公司(美國) OXEA BISHOP, LLC (US)
美國(72)發明人：溫荷斯特 肯尼斯 A WINHORST, KENNETH A. (US)；哈里斯 大衛 P HARRIS,
DAVID P. (US)；施可洛德 馬可仕 L SCHROEDER, MARCOS L. (US)；蓋頓
弗瑞德 GAYTON, FRED (US)

(74)代理人：陳詩經

(56)參考文獻：

TW 523505

US 5603835A

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

三羥甲醇丙烷色值之改良方法

TRIMETHYLOLPROPANE COLOR IMPROVEMENT

(57)摘要

本發明提供一種三羥甲醇丙烷色值之改良方法，包括步驟為：(a)供應粗製三羥甲醇丙烷之鹼水溶液，含有致色雜質，pH 在約 9 以下；(b)令該鹼溶液與鹼性物料接觸一段期間，足以提高該鹼溶液之 pH 至 11 以上，並在足夠溫度使致色雜質與該鹼性物料反應；(c)把步驟(b)所得溶液冷卻一段充分期間；(d)令步驟(c)之該鹼溶液與有機酸接觸一段充分時間，降低其 pH 至約 9.5 以下；(e)從步驟(d)之該鹼溶液，以有機溶劑萃取三羥甲醇丙烷；(f)從該有機溶劑分離三羥甲醇丙烷；(g)把步驟(f)的該三羥甲醇丙烷純化，形成酞色值 0.20 以下丙酸洗色值 8 以下之三羥甲醇丙烷。

The present invention provides a process for improving the color of trimethylolpropane which comprises the steps of a) supplying a crude, aqueous base solution of trimethylolpropane, containing color causing impurities, and having a pH of less than about 9; b) contacting said base solution with an alkaline material for a period of time sufficient to increase the pH of said base solution to greater than 11 and at a sufficient temperature to allow the color causing impurities to react with said alkaline material; c) cooling the resulting solution from step (b) for a sufficient period of time; d) contacting said base solution of step (c) with an organic acid for a sufficient period of time to lower the pH thereof to less than about 9.5; e) extracting the trimethylol-propane from said base solution of step (d) with an organic solvent; f) separating the trimethylolpropane from said organic solvent; and g) purifying said trimethylolpropane from step f) to from a trimethylol-propane having a phthalic color of less than 0.20 and an acid wash color of less than 8.



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： 99145393

(2006.01)

※申請日： 99. 12. 23

※IPC 分類：

C07C 21/88

C07C 21/74

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

三羥甲醇丙烷色值之改良方法

TRIMETHYLOLPROPANE COLOR IMPROVEMENT

二、中文發明摘要：

本發明提供一種三羥甲醇丙烷色值之改良方法，包括步驟為：(a)供應粗製三羥甲醇丙烷之鹼水溶液，含有致色雜質，pH 在約 9 以下；(b)令該鹼溶液與鹼性物料接觸一段期間，足以提高該鹼溶液之 pH 至 11 以上，並在足夠溫度使致色雜質與該鹼性物料反應；(c)把步驟(b)所得溶液冷卻一段充分期間；(d)令步驟(c)之該鹼溶液與有機酸接觸一段充分時間，降低其 pH 至約 9.5 以下；(e)從步驟(d)之該鹼溶液，以有機溶劑萃取三羥甲醇丙烷；(f)從該有機溶劑分離三羥甲醇丙烷；(g)把步驟(f)的該三羥甲醇丙烷純化，形成酞色值 0.20 以下丙酸洗色值 8 以下之三羥甲醇丙烷。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a process for improving the color of trimethylolpropane which comprises the steps of a) supplying a crude, aqueous base solution of trimethylolpropane, containing color causing impurities, and having a pH of less than about 9; b) contacting said base solution with an alkaline material for a period of time sufficient to increase the pH of said base solution to greater than 11 and at a sufficient temperature to allow the color causing impurities to react with said alkaline material; c) cooling the resulting solution from step (b) for a sufficient period of time; d) contacting said base solution of step (c) with an organic acid for a sufficient period of time to lower the pH thereof to less than about 9.5; e) extracting the trimethylolpropane from said base solution of step (d) with an organic solvent; f) separating the trimethylolpropane from said organic solvent; and g) purifying said trimethylolpropane from step f) to from a trimethylolpropane having a phthalic color of less than 0.20 and an acid wash color of less than 8.

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】

本發明係關於三羥甲醇丙烷（TMP）之製造，尤指獲得低色值 TMP。

【先前技術】

三羥甲醇丙烷，以下簡稱 TMP，係具有重大工業意義之三元醇，可用於例如塗料樹脂、粉劑塗料、泡沫劑和聚酯製造等領域。

通常 TMP 是由正丁醛和甲醛製成。鹼催化之醛醇反應，起先在第一反應步驟，從正丁醛和二當量甲醛，產生 2,2-二羥甲醇丁醛。在第二反應步驟，2,2-二羥甲醇丁醛例如與又一甲醛和鹼在 Cannizzaro 反應中，反應轉化為含 TMP 之反應混合物，其中又發生所用鹼之甲酸鹽，成為又一反應生成物。

反應步驟 1 和 2 可分開或在同一作業步驟內進行。鹼催化反應步驟 1 以及反應步驟 2 二者所用之鹼，對鹼量呈化學計量關係，可視情形分別為例如鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物或碳酸鹽，或三級胺類。

在分開反應步驟，或在單一作業步驟內進行的反應步驟 1 和 2，使用三級胺時，即稱為有機 Cannizzaro 製法。若使用無機鹼，例如鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物或碳酸鹽，當然就稱為無機 Cannizzaro 製法。發生成為又一反應生成物的甲酸銨或無機甲酸鹽之不同物理和化學性能，對於含 TMP 反應混合物，需要很不同的加工方法。

無機 Cannizzaro 製法的優點是，TMP 發生的純度良好，例如使用氫氧化鈣為鹼時，副產品為甲酸鈣。所得甲酸鈣可用在各種用途，例如動物營養的添加劑，在建材產業、皮革工業的助劑，製造高亮光紙的助劑，供處理洗滌水和煙霧去硫化。

Cannizzaro 製法可得之含 TMP 的反應混合物，一般會

因雜質造烈著色。此項著色可按照 APHA（美國公共衛生協會）或 Hazen 的色值評等，會妨礙某些使用。因此，加工處理通常包含清洗作業，例如酸處理、萃取和 / 或多段蒸餾。多段蒸餾一般需要昂貴、佔空間的塔型配置，成本高，裝設不便，因而在經濟條件上不吸引人。

對無機 Cannizzaro 製法所得含 TMP 的反應混合物之加工處理，已知有各種技術。例如德國專利 DD-P-45 078 記載一種加工方法，把無機 Cannizzaro 製法所得含 TMP 之反應混合物，混合與水形成共沸物之二級環脂族醇。再將水連同此醇以共沸方式蒸餾出來，利用過濾除去沉析的鹼金屬和鹼土金屬甲酸鹽。餾除過量醇後，將所得粗製 TMP 蒸餾，進一步純化。

德國專利 DD-P-287 251 號揭示一種從 TMP 除去沸騰成份或「高沸份」（通常所稱）之方法。高沸份之例包含隨後之 TMP 反應生成物，尤其是甲醛，其沸點較 TMP 高，因此粗製 TMP 經真空蒸餾時，即沉積在蒸餾殘渣內。在所述製法中，添加 0.02 至 0.05 公斤酸 / 公斤，可把許多高沸份至少部份轉化回到 TMP。按照 DD-P-287 251，此製法已知可提高純化 TMP。

英國專利 GB 1 290 036 號亦記載無機 Cannizzaro 製法所得含 TMP 的反應混合物內高沸份之分解方法。涉及添加陽離子性交換樹脂，加熱至 $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，把沸點與 TMP 類似且至 TMP 沸點有分解傾向的任何甲醛，轉化成容易蒸餾出去的其他沸點之生成物。

Russell 等人的美國專利 3,097,245 號記載 APHA 色值在 50~200 的 TMP 製法。此色值之達成是，限制反應時間至 7 小時以下，把反應混合物酸化至 pH 7 以下，並限制開始化合物濃度在 5-20% 重量。反應接著以陽離子交換樹脂與強鹼性四級銨陰離子交換劑所得溶液處理。

上述製法的共同點是，必須進行化學處理方法，使生態

平衡和生成物的經濟分攤惡化，並加重裝置費用，因而不利用財務和成本，對於生產具有可接受色值的生成物，有所不宜。

雖然技術上有各種製法可以純化 TMP，仍須提供有效率的製法，得以從無機 Cannizzaro 製法製成的含 TMP 之反應混合物，以高產率製得低色值之純 TMP。於此「低色值」指很低之 APHA 色值，即 50 或以下，典型上為酞（酞酐）色值低於 0.4 或 0.20，和 / 或酸洗色值按下述所列 ASTM 標準程序測得在 8 以下：

(a)ASTM，ASTM 標準年鑑（1987）第 6 篇第 6.03 卷（油漆）標準 D 1544-80，第 284-286 頁。

(b)ASTM，ASTM 標準年鑑（1961）第 8 篇標準 D 1544-58T，第 728-30 頁。

(c)為 Gardner 色值之 HunterLab 色值 QUEST 校正，SJM 07-97。

因此，本發明係關於獲得低反應色值（以下與「低色值」交換使用）三羥甲醇丙烷（TMP）之製法。如前所述，三羥甲醇丙烷係由正丁醛和甲醛，於強鹼金屬氫氧化物（諸如鹼液）存在下，利用縮合及交叉 Cannizzaro 反應製得。從反應器溶液除去 TMP，可在水溶液和 TMP 用的有機溶劑（例如乙酸乙酯、異丁醇、乙酸丁酯等）之間的生成物隔開進行。再例如利用蒸餾，從有機層除去 TMP。從有機層除去 TMP，再從 TMP 除去鹼之另一方法，是添加第二溶劑，TMP 不溶於其內，其量足以分離水溶液但不足以分出 TMP，除去水層，再利用蒸餾除去第一溶劑。典型上，第二溶劑是非極性溶劑，例如二甲苯。任 TMP / 第二有機溶劑混合物沉降，以傾析法除去分離的 TMP。後一製法規範在 Palmer 等人的美國專利第 3,956,406 號內。此等製法通常會製成的生成物酸洗色值約 5-10 Gardner Units (GU)，或酞酐色值約 100-300 APHA。歷史上技術已製得低反應色值

TMP，係將反應中產生的致色雜質加以萃取、瀝濾，或進一步純化，製成 TMP。

Cheung 等人的美國專利第 5,603,835 號揭示一種製法，把反應內發生的致色雜質萃取，以製成 TMP。此製法包括使用可溶化色體但不溶 TMP 的有機溶劑，萃取純化的最後 TMP。據報導，此項萃取可得約 85%產率的 TMP 生成物，酸洗色值 3 GU 或以下。TMP 生成物的酞酐色值據報約 100 APHA 以下。重點在於須知低色值 TMP 不同於高純度 TMP。TMP 酸洗色值之測定是，用有機溶劑萃取 TMP，接著用硫酸洗濯萃取物，並例如經比色計監督反應色值，得 GU 值。TMP 樣本的純度，一般是利用（再）結晶技術提高／增進。再結晶可除去甲醛和丁醛反應所發生塩類，但不一定除去 TMP 生成物內之色體雜質。Palmer 等人（US 3,956,406）針對增進 TMP 樣本純度，而 Cheung 等人（US 5,603,835）係針對增進 TMP 色值。二者均涉及所需 TMP 生成物之萃取製法型式。

按照 Supplee 等人的美國專利第 5,948,943 號，粗製 TMP 在有機溶劑和水之混合物內加熱，形成受熱之一相溶液，任其冷卻，分成至少二相。從水溶液回收的 TMP 顯示增進色值。WO 2008/116826 揭示一種低色值 TMP 之製法，以活性炭處理。

Zgorzelski 等人的美國專利第 6,117,277 號揭示醇類之一般純化製法，令該醇類在少量鹼金屬氫氧化物存在下蒸餾。

Poppe 的美國專利第 7,126,018 號揭示一種多元醇酯類之製法，包含以脂肪酸酯，諸如植物油脂肪酸甲酯，在觸媒和硼酐存在下，將諸如丙二醇等多元醇加以酯化，生產具有改進色值之多元醇酯。

又，Dernbach 等人之美國專利第 6,586,642 號，教示經蒸餾法純化過的 TMP 加氫，以改進色值。

與 TMP 製造及色值議題有關之其他前案文獻有美國專

利第 3,097,245 ; 3,185,274 ; 4,514,578 ; 6,034,285 ; 6,034,284 ; 6,187,971 ; 6,344,592 ; 6,692,616 ; 7,057,080 ; 7,211,701 和 7,253,326 號。所有這些文獻和任何引用文獻，全部於此列入參考。

其他製法已製成具有各種酸洗色值之生成物。然而，對於許多應用，需得具有比開始的粗製 TMP 更低酸洗色值或其他色值分析之 TMP 生成物，並以經濟有效方式獲得此低色值。因此，技術上繼續尋求以提高效率獲得低色值 TMP。

【發明內容】

本發明提供一種三羥甲醇丙烷色值之改良方法，包括下列步驟：

- (a)供應粗製三羥甲醇丙烷之鹼水溶液，含有致色雜質，pH 在約 9 以下；
- (b)令該鹼溶液與鹼性物料接觸一段期間，足以提高該基本溶液之 pH 至 11 以上，在足夠溫度使致色雜質與該鹼性物料反應；
- (c)把步驟(b)所得溶液冷卻一段充分時間；
- (d)令步驟(c)之該鹼溶液與有機酸接觸一段充分時間，降低其 pH 至約 9 以下；
- (e)從步驟(d)之該鹼溶液，以有機溶劑萃取三羥甲醇丙烷；
- (f)從該有機溶劑分離三羥甲醇丙烷；
- (g)把步驟(f)的該三羥甲醇丙烷純化，形成酞色值 0.20 以下而酸洗色值 8 以下之三羥甲醇丙烷。

本發明係關於三羥甲醇丙烷之製造，尤指從丁醛和甲醛製造三羥甲醇丙烷之製法，提高效率並改進色值。

已知在粗製含 TMP 的反應混合物內殘留有醛類和 / 或醛型物料，對 TMP 成品的色值有重大負面影響，而對粗製業已中和的 TMP 溶液添加鹼性物料 / 試劑，可改善隨後之

色值。鹼性物料對此等殘留醛類和 / 或醛物料的確效應機制，尚未明瞭，而申請人絲毫無受此理論限制之意。然而，欲添加的鹼性物質很有限，卻在下游製法內構成關鍵要素，因為鹼性物質會在隨後萃取步驟中，催化 TMP 與乙酸乙酯或其他酯類之酯基轉移作用。此酯基轉移作用有若干不良效應。會形成 TMP 乙酸酯（或其他酯類），很難與 TMP 分離。此外，有價值的 TMP 轉化成乙酸酯，降低 TMP 產率。由於 TMP 是以大規模生產製法所製成，即使在此酯基轉移步驟中形成少量 TMP 乙酸酯，也會造成實質上產品損失，降低效率，對經濟不利。

本發明第二部份是解決高 pH 議題 / 問題，添加酸性化合物，其量適於把大部份新添加的鹼性物料（係添加於剛製成的 TMP 鹼性水溶液）；因此，酸性化合物是正好在蒸餾、萃取和純化等進一步處理步驟之前，添加於粗製 TMP 高度鹼性溶液。

因此，本發明涵蓋從鹼水溶液回收 TMP 之改進方法，接著是蒸餾、萃取和純化步驟（例如形成粗製 TMP 鹼水溶液，餾出過量甲醛，蒸發過量水，把 TMP 萃取入有機溶劑相內（為酯化合物），從該有機溶劑分離 TMP，最後把 TMP 純化），其改良包括，於中和之水溶液添加鹼性物質，經充分期間與致色物料反應後，在用該有機溶劑萃取之前，立刻再添加酸性物質，其量足以把至少 50 莫耳%重量所添加鹼性物質中和，獲得以已知方式純化的 TMP 有機溶液。

出乎意外的是，進入用酯化合物（諸如乙酸乙酯）進行萃取步驟之前，立即兼用酸性物質遂行所添加鹼性物質之部份中和，可實質降低從有機萃取媒體（和純化之 TMP）分離的 TMP 之色值。又，可有效抑制 TMP 乙酸酯的形成和酯基轉移反應。

雖然技術上已知，於醇添加鹼性物質，會減少羰基值，因而減少該醇內之醛含量（注意 Zgorzelski 等人之美國專利

第 6,117,277 號，屬不同技術)，惟該技術未揭示任何以酸性化合物進一步部份中和，亦無反應製法之任何萃取加工。此外，該技術未針對與酯基轉移副反應關聯之任何問題，基本上與本發明製造 TMP 關聯之問題不同。

關於上述改良製法，鹼性物料可為任何物料，只要能把粗製 TMP 鹼水溶液從約 pH 6.5-7.5 提高到約 pH 10-14，最好至約 pH 12-13.5。此等鹼性物料包含但不限於鹼土物料（例如鈉、鋰、鉀、銣、銻、銹之錯合物，以 NaOH、KOH 為佳），以及鹼土物料（鋁、鎂、鈣、鋇、鋇、鐳之錯合物）。

俟鹼性物料與粗製 TMP 溶液接觸後，必須把全體混合物攪拌逾約 1 分鐘至約 60 分鐘，以約 5 分鐘至約 30 分鐘為佳，俾使醛物料充分分解和 / 或失去活性，至對 TMP 的最後色值無負面效應。在此步驟當中另一關鍵是，把混合物加熱到並維持於溫度約 50°C 以上，以約 50°C 至約 150°C 範圍為佳。在此加熱反應步驟之後，在進行次一步驟之前，把所得溶液冷卻到室溫，或約 15°C 至約 30°C 之範圍。

在此鹼性物料 / 醛物料反應步驟後，關鍵在於要降低所得 TMP 溶液的 pH 理由同上。降低 pH 是藉添加有機酸，其量要足以把 pH 從約 10-14 降到約 9.5 以下，例如約 7-9。有機酸包含但不限於例如乳酸、乙酸、甲酸、檸檬酸和草酸。

以下標的進一步說明先前技術和本發明，以及先前技術如何可在製法中容易加進本發明，以達成具有增進 TMP 色值的大為改進和有效率之製法。

如前所述，技術上已知利用丁醛、甲醛，和氫氧化鈉等鹼物料，在水性媒體內反應，以製成三羥甲醇丙烷。

在此反應中顯然為每莫耳所需三羥甲醇丙烷，會製成一莫耳甲鈉。從甲酸鈉難以分離三羥甲醇丙烷，特別是因為三羥甲醇丙烷可無限溶於水，不易從水溶液結晶。曾擬議把很大部份的水蒸發，以便從水溶液混合物單離出三羥甲醇丙

烷，再為三羥甲醇丙烷添加有機溶劑，造成甲酸鈉從混合物析出，然後把甲酸鈉濾除，此法使其本身不易付之商業化作業。於水蒸發之際，混合物變成濃縮到在裝置內傾向形成固體沉析物。再者，如此製成的三羥甲醇丙烷仍含有明顯量的水、甲酸鈉、未反應甲醛，和不良之致色物料，此為某些商業目的所排斥。

按照本發明（提供致色物料分解的獨家特點），將包括三羥甲醇丙烷、過量水、未反應甲醛和甲酸鈉（初步反應後所形成）之水性混合物蒸餾，以除去甲醛和甲酸鈉；（此等物料循環回到初步反應容器）。TMP、水和致色物料之剩餘混合物，繼續蒸餾除去額外量之水。在此點，令 pH 約 7-9 之所得混合物，與充分量的鹼性物料，諸如氫氧化鉀接觸，以提升 pH 至約 10 以上，最好至約 10-14。把混合物加熱到以上，在此維持大約例如 30 分鐘；加熱和提升 pH，提供致色物料分解手段，不妨礙所需終端色質。鹼性 / 醛物料之加熱 / 反應發生逾充分期間，例如約 1 分鐘至約 60 分鐘，確保反應實質上完整。此所得高度鹼性混合物水溶液，再經冷卻，並與有機酸，諸如乙酸、甲酸、草酸等之水溶液接觸，以降低整體 TMP 混合物 pH 至約 7 至 9 的範圍。TMP 混合物再經萃取步驟，其中 TMP 以有機溶劑，諸如乙酸乙酯萃取，提供二不相溶混相，一為三羥甲醇丙烷在乙酸乙酯內之水溶液，另一為乙酸鈉在水內之溶液。此項處理宜以連流逆流方式進行，使用三羥甲醇丙烷和甲酸鈉之進料混合物，其水含量約 30-60%，以約 40-45% 為佳。

為從乙酸乙酯水溶液回收三羥甲醇丙烷，可將萃取物蒸餾，令乙酸乙酯和水蒸發。蒸餾殘液即為含少量較無揮發性雜質之粗製三羥甲醇丙烷。此粗製生成物在次大氣壓力蒸餾，可得實質上純三羥甲醇丙烷，在 3 mm Hg 絕對壓力時，沸點約 142°C。

在另一純化 / 回收方法中，三羥甲醇丙烷在乙酸乙酯水

溶液內之萃取物，可經蒸餾除去全部水，呈乙酸乙酯 / 水共沸物，接著冷卻處理剩餘萃取物，使三羥甲醇丙烷結晶。

上述三羥甲醇丙烷和甲酸鈉混合物，其有利製法包括如下步驟：令丁醛、過量甲醛和氫氧化鈉之混合物，在水性媒體內連續反應，利用混合物蒸餾連續除去甲醛，於加熱條件下，對殘液流連續添加 KOH，把所得 TMP 溶液冷卻，對冷卻之 TMP 溶液連續添加乙酸，降低所得溶液之 pH 至約 7，再令部份中和之 TMP 溶液經萃取和純化製法，單離三羥甲醇丙烷。

在本發明製法中，反應物甲醛、丁醛和氫氧化鈉，宜一同在混合區內混合，形成包括該反應物之連續水性物流。為容易處置和混合均勻起見，且為了以最令人滿意的方式啟動反應，甲醛和氫氧化鈉需以水溶液形式，供應至混合區。反應物可以個別物流供應至混合區，或將二種醛混拌在一起，然後在混合區內與氫氧化鈉混合。因此，甲醛水溶液可與丁醛連續混拌，製成混合醛水溶液流，把鹼金屬氫氧化物水溶液噴射入混合區內之此物流內。較不需要令氫氧化鈉分別與任一醛在無另一醛存在下混合，因為各醛在氫氧化鈉存在下，易進行不良之自動縮合作用。

為得最佳結果，甲醛以實質上超出理論上與丁醛反應必要之量，供應至混合區。即對每莫耳丁醛，供應至少約 6 莫耳甲醛，例如約 6 至 10 莫耳，以約 8 至 10 莫耳為佳。由於使用如此高比例之甲醛，反應更完整，提高三羥甲醇丙烷產率。又，使用如此高比例之甲醛，會抑制形成不良的熱敏性化合物，致使難以從反應後之混合物單離所需三羥甲醇丙烷。

氫氧化鈉用量超出理論上反應所需量。因此，對各莫耳丁醛，宜供應約 1.01 至 1.2 莫耳氫氧化鈉。然而，不需要太過量，例如超過約 1.5 莫耳氫氧化鈉，因為會促成副反應，有礙三羥甲醇丙烷從反應生成物單離。混合時，反應物開始

激烈反應。混合區內條件應能實質上完全混合，製成均勻混合物，快速進行，例如在 1 分鐘以內。為此，混合區可形成適當設計的混合泵，或形成擾流之管，或孔口混合器，或設有適當攪拌器之容器。俟混合步驟後，反應混合物經進行反應之另一區通入連續物流內。此另一區包括任何適當構造之裝置，即反應器，例如設有內部阻板之圓筒形容器，把混合物通過時的再循環，或回流混合，減到最少。反應器容量和通過的混合物流量，需使物料可在反應器內保留充分期間，容許實質完成反應，以致在反應溫度形成三羥甲醇丙烷。

丁醛、甲醛與氫氧化鈉間的放熱反應，造成反應混淆物溫度上升。為求得最佳結果，此溫度應上升至高峯，在約 50 至 60°C 範圍；更高溫度有造成副反應和額外色訊的傾向，而更低溫度則對有效實際操作所需反應進行速率太慢。反應器宜絕熱操作，即實質上不加熱也不減除任何反應熱。因為反應混合物內有實質量的水份存在，混合物之熱容量較高，故反應放熱不會提高混合物溫度至所需範圍以上的程度。例如，反應物可在約 25-30°C 的起始溫度混合，視水存在量而定，溫度絕熱提高可能 25-30°C。水量以水對丁醛比表示，宜在約 15 和 16 比 1。基於反應混合物總重量，水含量以約 75-80% 為佳。如上述，水含量宜藉甲醛和氫氧化鈉以水溶液形式供應得之，所以甲醛最好以含約 20% 重量甲醛之水溶液供應。適當時，反應器可加熱或冷卻，以維持反應混合物的溫度在最適範圍內，雖然如此程序較絕熱操作為遜。

混合物 / 溶液離開反應器時呈鹼性，pH 約 7-8，再經粗製 TMP 溶液之蒸餾，以除去過量甲醛。過量水隨後利用蒸發除去。此時，所得粗製 TMP 溶液的 pH 上升到 pH 10 以上，並加熱到至少 50°C 以上，以便與致色物料進行醛醇縮合、交叉 Cannizzaro、Claisen-Schmidt 縮合等反應，加以分解和 / 或使其對色質無效果。此步驟發生期間從 1 分鐘至約

60 分鐘。再將溶液冷卻，再添加有機酸，把 pH 降到約 7-9。若不進行此項酸化，則高階 pH 對下游純化製法有負面效應。

添加酸性物料後，還有任何過量未反應甲醛，可在大氣壓或次大氣壓進行第二次蒸餾步驟除去。甲醛蒸餾過頭，呈較稀水溶液，需存有充分水，或添加於蒸餾中的混合物，確保除去實質上全部未反應甲醛。水餾份可原樣或經純化後，再循環，與新加丁醛反應。

除去甲醛後，把水蒸發，使粗製 TMP / 反應混合物濃縮至水含量約 30-60%，以 40-45% 為佳，相當於固體容量約 70-40%，以 60-55% 為佳，均以重量計。所得溶液再用乙酸乙酯萃取，形成上述二相。在一方便而有效的萃取製法中，是在實質上充填液體的充填塔內進行萃取。乙酸乙酯是在接近塔底引進，要加熱的水溶液在比乙酸乙酯引進點更高的點加料進塔內。乙酸乙酯相含有三羥甲醇丙烷以及少量水，密度較低，故從塔頂取出，其他相則從塔底排出。已知萃取在溫度約 40-90°C 時進行最有效，在約 50-70°C 尤佳。

在一程序中，乙酸乙酯引進入塔之速率是，在待萃取溶液進入點可形成連續相，事實上在塔內大部份均如此。為確保從乙酸乙酯相實質上完全除去甲酸鈉，把水流在待萃取混合物進入點以上之點引進入塔。若加料入塔之流量使每磅待處理水溶液，供應約 3.5（例如 3.4 至 3.6）磅乙酸乙酯，和 0.15 至 0.20 磅額外水，即可得卓越結果。

在另一程序中，高效製造甲酸鉀含量極低的三羥甲醇丙烷，乙酸乙酯構成在待萃取混合物進入點呈不連續相，事實上塔內大部份如此。上述萃取程序所得三羥甲醇丙烷在乙酸乙酯內之溶液，可按許多方式處理，由此回收三羥甲醇丙烷。在一方便的製法中，使用例如大氣壓力的飽和蒸汽，利用蒸汽蒸餾，由此溶液除去乙酸乙酯，含有三羥甲醇丙烷的所得混合物，經真空閃蒸（例如在 5 mm Hg 絕對壓力，液

體溫度 180°C，蒸氣溫度 153°C)，除去高沸份，做為殘餘物，而真空閃蒸過的餾份，在接近該塔頂之點加料入蒸餾塔，該塔維持在次大氣壓下，例如基本壓力 30 mm Hg 絕對值。三羥甲醇丙烷在此最末塔接近基部做為側流除去，塔內殘餘物再循環至真空閃蒸器，而揮發性雜質則從頂上排出。

三羥甲醇丙烷之其他回收方法，包含從三羥甲醇丙烷在乙酸乙酯內之溶液結晶和再結晶。結晶之進行可例如把三羥甲醇丙烷在乙酸乙酯內之加熱 40% 溶液，冷卻到溫度 20°C。三羥甲醇丙烷經蒸餾或其他升溫操作時，通常需避免受處理三羥甲醇丙烷與空氣接觸，以防形成雜質。需要時，可藉氮或二氧化碳等惰性氣體遮蔽系統，以排除空氣。

【實施方式】

以下實施例和分析程序，用來進一步說明本發明。所有比例均以重量計，除非另有指示。

實施例：通用

三羥甲醇丙烷 (TMP) 之酸洗色值

1. 範圍

此法用來測定三羥甲醇丙烷 (TMP) 之酸洗色值。結果列為 Gardner 色值單位。

2. 應用文件

Sartomer 公司：標準測試方法#183，第 1 修訂本，1990 年 5 月。

3. 方法簡述

取 TMP 和甲苯之混合物，攪拌中加熱到 60°C。然後把甲苯層傾析，與少量硫酸混合。再將硫酸從甲苯分離，測量硫酸之 Gardner 色值，以測定 TMP 之酸洗色值。

4. 裝置

1. Hach DR/4000 分光光度計，或等級品。

2. 玻璃分光光度計樣品槽，配合組，1 cm 光程。

3. 熱板 / 磁力攪拌器，或等級裝置，能夠把樣品在攪

拌中加熱到 $62\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

4.玻璃燒杯， $\sim 150\text{--}250\text{ ml}$ 。

5.分析天平，能夠秤量 $\pm 0.1\text{ g}$ 或更佳。

6.量筒， 50 ml 。

7.計時器。

8.分液漏斗， $\sim 150\text{ ml}$ ，連支架。

9.25 ml 量筒，或類似裝置，供測量硫酸。

5.試劑

1.甲苯，A.C.S.試劑級或更佳，酸洗色值 ≤ 1 Gardner 單位。

2.硫酸，A.C.S.試劑級或更佳。

6.安全性

1.靠近加熱器作業時要小心，因為可能會燒傷。

2.用化學品作業時，隨時穿著適當 PPE。

3.濃硫酸有高度腐蝕性。甲苯為易燃性。避免吸到甲苯蒸氣。處置本方法用到的化學品時，諮詢適當 MSDS 做預防和其他指示。

7.程序

註：此方法有技術靈敏性。除非所有容量、溫度等均準確測量，否則得不到一致結果。最後顏色不穩定，必須正確遵守攪拌、振搖和沉析之特定時期。

1.使用天平，秤 10.0 g TMP 放入燒杯。

2.加 46.2 ml 甲苯和磁力攪拌棒於燒杯。TMP / 甲苯混合物加熱至 $62\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，以磁力攪拌器快速攪拌混合物。

3.在 $60\text{--}64^{\circ}\text{C}$ 攪拌樣品 5.0 分鐘。

註 1：混合物溫度不能超過 64°C 。

註 2：全部 TMP 已熔化時，開始計時 5.0 分鐘。

4.關掉攪拌器，把混合物移離熱源。TMP 已沉析 / 分離後，立即傾析 37.5 ml 甲苯入量筒內。

5.把甲苯從量筒移到分液漏斗，加 12.5 ml 濃硫酸於分液漏斗。

6.塞住漏斗，激烈振搖 30 ± 5 秒。必要時，漏斗放氣釋壓。

7.讓甲苯 / 硫酸混合物沉析 4.0 分鐘。從分液漏斗排放足夠硫酸至 1 cm UV 槽，充分填滿管，做 Gardner 色值測量。

註 1：步驟 6 振搖不充分，會造成低酸洗色值的結果。若形成甲苯 / 硫酸乳化液，在步驟 7 特定的 4.0 分鐘期限內不會分開，則重做分析，在步驟 6 當中振搖樣品減少激烈。

8.確定 UV 槽外表乾淨。

9.在充填 UV 槽後，立刻測量硫酸的 Gardner 色值。對於 Hach DR/4000，其程序為：

(a)開儀器，任其完成啟動例行動作。

(b)選擇 Hach 方法 1664「色值，Gardner」。

(c)把正確槽架定位，插入空 UV 槽，按「零」。

(d)儀器歸零後，除去空槽，插入樣品槽，按「閱讀」。

使用 HunterLab 色值探求儀器：

從比色計讀出 Gardner 色值

(a)點在軟體的工具棒上之“SENSOR”，選擇「標準化」。

(b)在次一視窗，點“UV out”，並點“OK”。

(c)把黑卡放入樣品隔室內，使其完全覆蓋光程。

(d)點在映幕上的“OK”，要求使用者把黑卡放入樣品隔室內。

(e)點“OK”，從樣品隔室取出黑卡，改換為樣品管指定之樣品架。

(f)把空白樣品管放在架內。此空白樣品管應僅含

0.1 N HCl。

(g)點在映幕上的“OK”，要求使用人把白磚放在反射口。

(h)再點一次“OK”。

(i)把要閱讀的樣品管放在樣品架。確定樣品管內的物料在光程內可完全目視。

(j)點“READ SAM”。

註 1：在閱讀樣品之前，樣品必須在比色計的樣品隔室內。

(k)在映幕的指定面積打上樣品名稱，點“OK”。

(l)結果顯示在映幕上，於“Gardner 10 mm”下方。

(m)重複步驟(i)到(k)，閱讀其他樣品。

(n)遵照步驟 a-h，把比色計為 20 mm 槽再標準化，確定對白磚使用脫離子水的 20 mm 槽。

8.報告

把酸洗色值記錄在適當位置，使用分光光度計顯示映幕上顯示的 Gardner 色值。

9.品質

1.每當首度使用新的試劑瓶時（不論甲苯或酸），應做「空白」分析。遵照上述程序，但省略第 7 節之步驟 1。對空白樣品而言，第 7 節的步驟 7 中所得溶液應有色值 ≤ 1 Gardner 單位。若空白 ≥ 1 ，準備新的空白和 / 或取更好試劑。

2.就此方法尚未確定分析精密度和準確性。

3.此方法現時不利用統計製法控制進行監視。

使用 Gardner 色值比較裝置和比色計之多元醇反應性色值

1.範圍

此方法說明新戊二醇、異戊四醇和三羥甲醇丙烷與酞酐在 200°C 反應 30 分鐘的 Gardner 色值測定程序。

2.應用文件

- (a)ASTM，ASTM 標準年鑑（1987），第 6 節第 6.03 章（油漆）標準 D 1544-80，第 284-286 頁。
- (b)ASTM，ASTM 標準年鑑（1961），第 8 節，標準 D 1544-58T，第 728-30 頁。
- (c)“HunterLab Color Quest 為 Gardner 色值的訂正”，SJM 07-97。

3.方法簡述

此方法說明利用比色計和色值比較裝置二者測量 Gardner 色值之程序。

4.裝置

- (a)Gardner/Hellige Varnish 比色裝置，有色輪。色輪有 Gardner 單位 1 至 9。
- (b)樣品管，13×100 mm。
- (c)HunterLab 比色計或等級品。
- (d)電腦
註：此方法所用軟體為 HunterLab 通用軟體。
- (e)惠普 DeskJet 500 印表機或等級品。
- (f)加熱塊，能夠控制溫度在 $200\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。
- (g)振動式混合器。
- (h)計時器。
- (i)樣品管架。

5.試劑

酞酐，ACS 試劑級（99%+）。

6.安全性

- (a)靠近加熱塊時要小心，因為可能會嚴重燒傷。
- (b)處理化學品時，隨時戴手套。
- (c)處置本方法所用化學品時，諮詢適當 MSDS 做預防和其他指示。

7.程序

- (a)對於全部樣品，先把樣品放入管內，接著放酞酐，到頂為止。
- (b)對於 TMP 樣品：把樣品和酞酐大約 1:1 比放入樣品管內，最好各 1.2 克。註：對於像 T204 殘渣等樣品，使用過量 PA，約 1.3 克對 1.0 克樣品，俟得到儀器讀數後，把讀數乘以 1.22，即得最後結果。
- (c)對於 NPG 樣品：使用過量 PA，測量 1.6 克 PA 和 1.0 克樣品。儀器讀數乘以 1.3。不用附錄 A 或減去任何因數。
- (d)把樣品管放入加熱塊內。確定溫度在 $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。
- (e)把定時器設定 30 分鐘。
- (f)讓樣品管留在加熱塊內 10 分鐘。此時，從加熱塊取出樣品管，把樣品管放到振動式混合器。攪拌到樣品徹底混合為止。樣品混合時，要確保觀察到渦流。要知道可能發生任何漩渦，會造成不同讀數。
- (g)把樣品管放回到加熱塊，留下 20 分鐘。
- (h)經 30 分鐘反應時間後，從加熱塊拉出樣品管，放到充滿 DI（脫離子）水的盤內冷卻。留在盤內 5 分鐘。確保水不會進入樣品管內。5 分鐘後，利用比色計讀數。確保接觸到燒杯側的自來水是冷的、不熱。
- (i)擦拭樣品管外側，除去反應而來的任何物料。

從比色計讀出 Gardner 色值

- a.點在軟體的工具棒上之“SENSOR”，選擇「標準化」。
- b.在次一視窗，點“UV out”，並點“OK”。
- c.把黑卡放入樣品隔室內，使其完全覆蓋光程。
- d.點在映幕上的“OK”，要求使用者把黑卡放入樣品隔室內。
- e.點“OK”，從樣品隔室取出黑卡，改換為樣品管指

定之樣品架。

f.把空白樣品管放在架內。此空白樣品管應僅含 0.1 N HCl。

g.點在映幕上的“OK”，要求使用人把白磚放在反射口。

h.再點一次“OK”。

i.把要閱讀的樣品管放在樣品架。確定樣品管內的物料在光程內可完全目視。

j.點“READ SAM”。

k.在映幕的指定面積打上樣品名稱，點“OK”。

l.結果顯示在映幕上，於“Gardner-10 mm”下方。

m.重複步驟 i-k，閱讀其他樣品。

n.遵照步驟 a-h，把比色計為 20 mm 槽再標準化，確定對白磚使用脫離子水的 20 mm 槽。

利用比色輪閱讀 Gardner 色值

(a)把空白樣品管放在比色裝置的左方隔室。

(b)把裝反應過樣品和酞酐的樣品管，放在裝置的右方隔室。

(c)註：調節隔室內之樣品管，故整個樣品可目視。

(d)透過目鏡對充分亮光看。

(e)轉動色輪，決定樣品之色值。

8.報告

使用比色計時，所得結果必須使用列表，例如附錄 A（一份附錄 A 貼在儀器上），校正到真正 Gardner 單位。此列表係可從比色計連同校正 Gardner 單位閱讀的 Gardner 單位一覽表。此表係基於以 ASTM 方法 D 1544-58T 製備的分析 Gardner 標準所發生曲線，見 SJM 07-97 通訊。結果報至整批樣品最近的全部 Gardner 單位，和製法樣品之一小數位置。

9.精密度

使用比色計和比色裝置（目測），對異戊四醇工業級和三羥甲醇丙烷各 20 樣品，進行並列研究。對三羥甲醇丙烷的比較結果，如表 1 所示，而異戊四醇工業級的比較結果，如表 2 所示。

表 1

樣品	比色計	目測
1	<1	1
2	2	2
3	1	1
4	2	3
5	1	1
6	<1	<1
7	<1	<1
8	3	3
9	1	<1
10	1	1
11	1	1
12	1	1
13	<1	1
14	<1	1
15	<1	1
16	<1	<1
17	1	1
18	<1	<1
19	1	1
20	1	1

表 2

樣品	比色計	目測
1	1	1
2	1	2
3	1	1
4	2	2
5	1	2
6	2	2
7	<1	<1
8	2	1
9	2	1
10	2	1
11	2	1
12	2	1
13	2	1
14	1	1
15	2	2
16	2	1
17	1	1
18	2	1
19	2	1
20	2	1

其次，使用比色計對一組 15 樣品的一批異戊四醇工業級和三羥甲醇丙烷製法樣品，進行統計學上的研究。異戊四醇工業級批料的結果，以比色計指示%RSD 為 16，而比色裝置則%RSD 為 0。三羥甲醇丙烷製法樣品的結果，以比色計指示%RSD 為 27，而比色裝置則%RSD 為 32。

10. 品管

1. 此方法以統計控制製法監視，其中所設定三羥甲醇

丙烷批料可連同每日樣品進行分析。

2. 每當監視器的每日結果，在統計學上不在「控制內」和 / 或樣品結果不在產品規格限度內，即需採取適當對策。排除障礙方法應涉及經驗分析師、實驗室化學師，或技術顧問，以決定對策之適當罩因。

Gardner 色值對 APHA 之相對應，實質上呈線形，表示如下：

APHA 色值	GARDNER 色值
0	0
99	0.7
153	1.0
403	2.3

實施例 1

使用本案說明書先前部份規範之程序，製備粗製 TMP 水溶液，再經蒸餾和蒸發。粗製 TMP 溶液在此時使用前述程序分析色值。粗製 TMP (pH 7.5 和 35°C) 的酞色值 1.4 (APHA 241)，而酸洗色值 10。粗製 TMP 的樣品添加於容器，在於容器添加 50% 重量氫氧化鉀水溶液，直至混合物之 pH 在 13.5 當值。混合物加熱至 90°C，為時 30 分鐘，並冷卻至室溫 (20°C)。於該容器內之所得冷卻 TMP 溶液，加 30% 重量甲酸，至到所得 TMP 混合物穩定在 pH 8.0。TMP 溶液再經溶劑萃取，和上述純化過程，分析最後 TMP 生成物之色值。最後 TMP 生成物的酞色值 0.1 (APHA 21)，酸洗色值 6.0。

實施例 2

重複實施例 1 程序，惟氫氧化鉀改用氫氧化鈉。粗製 TMP 溶液 pH 7.0，30°C，酞色值 1.1 (APHA 176)，酸洗色值 11。添加 55% 重量氫氧化鈉溶液，產生 pH 12.1，混合物在 50°C 加熱 30 分鐘，然後冷卻至室溫。此時對 TMP 溶液

添加乙酸水溶液，把 pH 降到 7.5。最後 TMP 生成物的酞色值 0.3 (APHA 43)，酸洗色值 5.0。

實施例 3

重複實施例 1 程序，惟氫氧化鉀改用氫氧化鈉。粗製 TMP 溶液 pH 7.6，32°C，酞色值 1.4 (APHA 224)，酸洗色值 9。添加 45%重量氫氧化鈉溶液，得 pH 12.0，混合物再在 50°C 加熱 30 分鐘，然後冷卻至室溫。此時於 TMP 溶液添加乙酸水溶液，把 pH 降到 7.8。最後 TMP 生成物的酞色值 0.5 (APHA 72)，酸洗色值 6.5。

實施例 4-19

使用上述實施例 1-3 的資訊，就本案說明書第一部份綱要的程序和製法所用 TMP 商業化製造，進行兩天測試。設有噴射管，把氫氧化鉀水溶液引進入來自蒸發器而去向裝備加熱夾套的閃蒸容器之粗製 TMP 溶液殘餘物。殘餘 TMP 溶液再進料至另一容器，降低處理前的溫度。來自後一容器的冷卻 TMP 殘液，裝套另一噴射管，得以引進乙酸，降低其 pH，設取樣口。對添加 KOH 和乙酸後的 TMP 溶液取樣。線外 pH 分析器易得用來分析樣品，以監視製法條件。在此二天期間，收集 15 個 TMP 樣品，加以分析。初步粗製 TMP 溶液 (15) 平均初步酞色值 1.2 (APHA 200)，酸洗色值 10.3。KOH 是 45%水溶液，添加 KOH 後混合物之平均 pH 為 12.5。在溫度 50°C 進行加熱平均 30 分鐘。經萃取和純化步驟處理後，分析最後 TMP 樣品。15 個樣品的平均酞色值為 0.14 (APHA 31)，酸洗色值 5.8。色值降低大為改良 TMP 品質，提供大為需要之商業產品。此改良製法的獨特面向之一，是事實上總體商業化製法效率提高大約 1-2%。

因此，可輕易看到此改良製法提供 TMP 有效率製法，酸洗色值在約 0 至約 6 範圍，而酞色值在約 0 至約 50 APHA 單位之範圍。

雖然上述標的是針對 TMP 及其色值改良和提高製法效

率，惟本發明另一要旨是以類似方式處理其他多元醇，達成所需終端結果。特別可應用於由甲醛與較高級醛縮合製成之任何多元醇。實際上在羰基 α 位置具有酸性氫原子的任何烷醛類，均為適用之高級醛。可用做出發物料的有 C_{2-24} 直鏈或支鏈脂族醛，亦可含有脂環基。其他適用出發物料有芳脂族醛類，惟在羰基的 α 位置有亞甲基。一般而言， C_{8-24} 芳烷醛，尤其是 C_{8-12} ，例苯乙醛，可用做出發物料。以 C_{2-12} 脂族醛為佳，例如 3-乙基-、3-丙基-、3-異丙基-、3-正丁基-、3-異丁基-、3-二級丁基-和 3-三級丁基丁醛，及相對應正戊醛、正己醛和正庚醛；4-乙基-、4-正丙基-、4-異丙基-、4-正丁基-、4-異丁基-、4-二級丁基-和 4-三級丁基戊醛、-正己醛和-正庚醛；5-乙基-、5-正丙基-、5-異丙基-、5-正丁基-、5-異丁基-、5-二級丁基-和 5-三級丁基正己醛和正庚醛；3-甲基己醛和 3-甲基庚醛；4-甲基戊醛、4-甲基庚醛、5-甲基己醛和 5-甲基庚醛；3,3,5-三甲基正庚基-、3,3-二乙基庚基-、4,4-二乙基庚基-、3,3-二甲基正己基-、3,3-二甲基正庚基-、5,5-二甲基庚基-、3,3-二甲基庚基-、3,3,4-三甲基庚基-、3,4-二甲基庚基-、3,5-二甲基庚基-、4,4-二甲基庚基-、3,3-二乙基己基-、4,4-二甲基己基-、4,5-二甲基己基-、3,4-二甲基己基-、3,5-二甲基己基-、3,3-二甲基己基-、3,4-二乙基己基-、3-甲基-4-乙基戊基-、3-甲基-4-乙基己基-、3,3,4-三甲基戊基-、3,4,4-三甲基戊基-、3,3,4-三甲基己基-、3,4,4-三甲基己基和 3,3,4,4-四甲基戊基醛； C_{2-12} 正烷醛類尤佳。

本發明架構內特佳多元醇為三羥甲醇乙烷、三羥甲醇丙烷、三羥甲醇丁烷、新戊二醇和季戊四醇，以三羥甲醇丙烷最好。

雖然本發明已詳述如上，在本發明精神和範圍內之修改，為精於此道之士所顯而易知。有鑑於上述討論，技術上相關知識，和有關先前技術和發明內容提到的參考資料，其內容均於此列入參考，不需進一步說明。此外，需知本發明

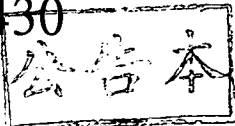
要旨及諸具體例之一部份，可全部或部份組合或交換。再者，一般技術人員均知，上述只是舉例說明，無意限制本發明。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。



七、申請專利範圍：

1. 一種三羥甲醇丙烷色值之改良方法，包括步驟為：
 - (a) 供應粗製三羥甲醇丙烷之鹼水溶液，含致色雜質，pH 在 9 以下；
 - (b) 令該鹼溶液，與鹼性物料接觸 1 至 60 分鐘，以提高該鹼溶液 pH 到 11 以上，溫度在 50°C 至 150°C 使致色雜質與該鹼性物料反應；
 - (c) 令步驟(b)所得溶液冷卻到溫度 10°C 至 50°C；
 - (d) 令步驟(c)之該鹼溶液與有機酸接觸充分期間，把 pH 降低到 9.5 以下；
 - (e) 用有機溶劑，從步驟(d)之該鹼溶液萃取三羥甲醇丙烷；
 - (f) 從該有機溶劑分離三羥甲醇丙烷；
 - (g) 將步驟(f)之該三羥甲醇丙烷純化，形成三羥甲醇丙烷，其酞色值在 0.20 以下，酸洗色值在 8 以下者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼性物料選自包含鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物，及其混合物者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中鹼性物料係氫氧化鉀或氫氧化鈉者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(d)內之 pH 係 7 至 9，而有機酸係乙酸者。
5. 一種三羥甲醇丙烷 (TMP) 色值之改良方法，包含步驟為，製備含有致色雜質之粗製 TMP 水溶液，把溶液蒸餾以蒸發掉其中過量水份，從溶液萃取 TMP，把所萃取 TMP 純化，其改良包括步驟為：於蒸發步驟後之粗製 TMP 溶液添加鹼性物料，與致色雜質反應，把 TMP 溶液冷卻，再添加有機酸，把 TMP 溶液部份中和，然後進行萃取和純化步驟，形成具有改良色值之 TMP 者。