



(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 I591061 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：101126126

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07D301/28 (2006.01)

C07D303/26 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/22 日本

2011-160629

(71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：龜井淳一 KAMEI, JUNICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

WO 2006/093281A1

審查人員：簡正芳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法

METHOD FOR PRODUCING ALKANEDIOLMONOGLYCIDYLEETHER OR
ALKENDIOLMONOGLYCIDYLEETHER

(57)摘要

本發明提供一種無需煩雜的純化步驟、可有效地製造烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法。本發明的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法的特徵在於包括以下步驟：使含有乙烯醚的醇與表鹵醇反應而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚，於酸觸媒及水的存在下進行脫乙烯化反應後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應。

A method capable of effectively producing an alkyl diol monoglycidylether without needing complicated purifying steps is provided. The features of the method for producing the alkanediol monoglycidylether or alkendiol monoglycidylether includes: reacting an alcohol containing vinyl ether with an epihalohydrin to obtain a glycidyl ether containing vinyl ether, and further adding an acidic aqueous solution to proceed a decomposition reaction of acetal after vinyl-removing reaction in the existence of an acidic catalyst and water.

為第 101126126 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年12月16日

公告本

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：101/26126

※申請日期：101.7.20

※IPC 分類：C07D 301/28, 303/26

一、發明名稱：(中文/英文)

烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法

METHOD FOR PRODUCING
ALKANEDIOLMONOGLYCIDYLETHER OR
ALKENDIOLMONOGLYCIDYLETHER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種無需煩雜的純化步驟、可有效地製造烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法。本發明的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法的特徵在於包括以下步驟：使含有乙烯醚的醇與表鹵醇反應而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚，於酸觸媒及水的存在下進行脫乙烯化反應後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應。

三、英文發明摘要：

A method capable of effectively producing an alkyldiolmonoglycidylether without needing complicated

為第 101126126 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年12月16日

purifying steps is provided. The features of the method for producing the alkanediolmonoglycidylether or alkendiolmonoglycidylether includes: reacting an alcohol containing vinylether with an epihalohydrin to obtain a glycidyl ether containing vinylether, and further adding an acidic aqueous solution to proceed a decomposition reaction of acetal after vinyl-removing reaction in the existence of an acidic catalyst and water.

為第 101126126 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年12月16日

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。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種使用含有乙烯醚的醇的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法。

【先前技術】

烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚作為醫藥、農業原料及塗料、電子材料用紫外線 (Ultraviolet, UV) 硬化樹脂用的中間體而有用。作為烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的先前以來的製造方法，通常已知有以下方法：使用鹼金屬類氫氧化物 (alkali hydroxide) 使烷烴二醇與表鹵醇反應 (例如參照專利文獻 1 ~ 專利文獻 3)。這些製造方法通常為以下步驟：於反應後藉由水洗將副產生的鹽去除，並進行加熱回流，藉此將表鹵醇或水等蒸餾去除。於該方法中，於粗液的狀態下，原料的烷基二醇、烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的烷基二醇加成物及二聚物、烷基二醇二縮水甘油醚等副產物混合，難以藉由將這些物質純化而分離出目標物，產率亦極低。

作為解決這些問題的方法，已知有以下方法：使含有乙烯氧基的縮水甘油醚於酸觸媒的存在下與二醇反應而脫乙烯化，藉此獲得烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚 (例如參照專利文獻 4)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特公昭 42-20785 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 8-99968 號公報

專利文獻 3：日本專利第 4446651 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2006-241081 號公報

然而，於上述專利文獻 4 所記載的方法中，需要與所使用的原料等量的二醇，進而由二醇所副產生的縮醛化合物的去除需要高溫且接近真空的條件而效率低。另外，根據本發明者等人的追加試驗而明確了以下問題：生成源自於二醇化合物的高沸點的縮醛型縮水甘油醚二聚物。

【發明內容】

本發明的課題在於提供一種無需煩雜的純化步驟，並且能以高純度且高產率來有效地製造烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法。

本發明者等人進行了各種研究，結果發現，藉由將含有乙烯醚的醇加以縮水甘油化而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚後，於酸觸媒的存在下，藉由使水共存所造成的脫乙烯化法，可有效地獲得烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚。另外發現，雖然於脫乙烯化反應時生成作為副產物的縮醛型的縮水甘油醚二聚物，但藉由在脫乙烯化反應後添加酸的水溶液而使縮水甘油醚二聚物分解，從而可獲得烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚。

即，本發明如下。

(1)一種烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘

油醚的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：使含有乙烯醚的醇與表鹵醇反應而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚，於酸觸媒及水的存在下進行脫乙烯化反應後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應。

(2) 如上述(1)所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中脫乙烯化反應的反應系內的壓力為 50 kPa 以下。

(3) 如上述(1)或(2)所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中脫乙烯化反應及縮醛分解反應中的反應系內的溫度為 10°C ~ 60°C。

(4) 如上述(1)至(3)中任一項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中縮醛分解反應中的反應系內的壓力為 20 kPa 以下。

(5) 如上述(1)至(4)中任一項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中含有乙烯醚的醇是由下述通式(I)所表示，

[化 1]



通式 (I)

R 表示直鏈或脂環式的伸烷基或者直鏈或脂環式的伸烯基。

(6) 如上述(1)至(5)中任一項所述之烷烴二醇單

縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中含有乙烯醚的醇為 4-羥基丁基乙烯醚。

[發明的效果]

根據本發明，可提供一種製造方法，該製造方法可不經過蒸餾等煩雜的純化步驟而以高純度且高產率來有效地製造烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚。

【實施方式】

對本發明的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法的實施形態加以詳細說明。

本發明的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法的特徵在於包括以下步驟：藉由將含有乙烯醚的醇加以縮水甘油化而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚後，於酸觸媒及水的存在下進行脫乙烯化法後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應。

於本發明中，首先將含有乙烯醚的醇的羥基加以縮水甘油化，獲得含有乙烯醚的縮水甘油醚。關於縮水甘油化反應方法，使用酸觸媒的方法由於乙烯基反應故無法應用，但若為使用鹼金屬氫氧化物的與表鹵醇的反應，則可應用通常所利用的方法。

本發明中使用的含有乙烯醚的醇例如可列舉：4-羥基丁基乙烯醚、6-羥基己基乙烯醚、9-羥基壬基乙烯醚、10-羥基癸基乙烯醚、12-羥基十二烷基乙烯醚、環己烷二甲醇單乙烯醚、環己烯二甲醇單乙烯醚等下述通式 (I) 所表示的化合物。

[化 2]



通式 (I)

R 表示直鏈或脂環式的伸烷基或者直鏈或脂環式的伸烯基。

通式 (I) 中的 R 表示直鏈或脂環式的伸烷基或者直鏈或脂環式的伸烯基，直鏈的伸烷基較佳為碳數為 2~20 的基，脂環式的伸烷基較佳為碳數為 3~20 的基。另外，直鏈的伸烯基較佳為碳數為 2~20 的基，脂環式的伸烯基較佳為碳數為 3~20 的基。

本發明的縮水甘油化反應時使用的鹼金屬氫氧化物並無特別限制，例如可列舉氫氧化鉀、氫氧化鈉等。相對於含有乙烯醚的醇，這些鹼金屬氫氧化物的使用量必須為 1 當量以上，較佳為 1 當量~2 當量。於小於 1 當量時，反應於中途停止，於超過 2 當量時，有容易引起副反應、純度降低的傾向。

本發明中使用的表鹵醇就容易獲取的方面而言，較佳為表氯醇。另外，相對於含有乙烯醚的醇，使用量為 1 當量以上，較佳為 1 當量~10 當量。於小於 1 當量時，反應於中途停止，於超過 10 當量時，有容易引起副反應、純度降低的傾向。

縮水甘油化反應時，亦可使用四級銨鹽等觸媒。所使用的四級銨鹽例如可使用氯化苄基三甲基銨、氯化苄基三

乙基銨、氯化四甲基銨、氯化四乙基銨等通常的四級銨鹽。

亦可於藉由縮水甘油化反應而獲得含有乙烯醚的縮水甘油醚後，進一步進行蒸餾純化。蒸餾純化的方法亦取決於含有乙烯醚的縮水甘油醚的沸點，通常適當的是減壓蒸餾。

本發明的脫乙烯化反應是於酸觸媒的存在下使水共存而進行。脫乙烯化反應時生成的乙醛可藉由對反應系內進行減壓而去除，但乙醛的一部分混入至水中，與藉由脫乙烯化反應而生成的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚反應而生成烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚甲基縮醛（縮醛二聚物）。於殘存縮醛二聚物的情形時，於將藉由本發明所得的物質聚合而使用時會發生由交聯反應導致的高黏度化或凝膠化等不良狀況。然而，縮醛二聚化反應為可逆反應，於酸觸媒下容易分解，故於本發明中，於脫乙烯化反應後進行後述的縮醛分解反應，藉此將縮醛二聚物分解。

本發明的脫乙烯化反應時可使用的酸觸媒通常可列舉：硫酸、硫酸氫鈉、對甲苯磺酸、苯磺酸、甲磺酸、固體酸（沸石、Amberlite（商品名）、Amberlyst（商品名）、Nafion（商品名）等）。另外，相對於進行反應的含有乙烯醚的縮水甘油醚，所使用的觸媒量較佳為 0.1 質量%~10 質量%，就反應性的觀點而言，更佳為 0.5 質量%~2 質量%。於所使用的觸媒量小於 0.1 質量%時，脫乙烯化反應性明顯降低，反應極度變慢。另外，於所使用的觸媒量多於

10 質量%時，生成縮醛二聚物或包括縮水甘油基的開環及聚合的大量副產物。

本發明的脫乙烯化反應時的水的使用量只要相對於含有乙烯醚的縮水甘油醚而為等莫耳以上，則並無特別限制，較佳為相對於含有乙烯醚的縮水甘油醚而使用 20 質量%~60 質量%，藉此可使脫乙烯化反應迅速進行，且抑制縮醛二聚物的產量。若水的使用量相對於含有乙烯醚的縮水甘油醚而小於 20 質量%，則縮醛二聚物或縮水甘油基的開環及聚合物等的副產物量變多，若超過 60 質量%，則脫乙烯化反應變慢。進而，若小於等莫耳則脫乙烯化反應的進行於中途停止。

本發明的脫乙烯化反應為放熱反應，藉由反應而生成的乙醛必須藉由對系內進行減壓而去除。藉由將反應溫度控制為 60℃ 以下、較佳為 20℃~50℃，可獲得抑制了凝膠化或副產物的高純度的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚。控制反應溫度的方法可列舉：將反應器冷卻，或於觸媒水溶液中緩緩添加含有乙烯醚的縮水甘油醚的方法。另外，放熱結束後，以溫浴等進行加溫以保持溫度。於反應溫度在 20℃~50℃ 的範圍時，若將系內的壓力設定為 50 kPa 以下，則可自反應系內去除乙醛。為了以良好的效率進行脫乙烯化反應，系內的壓力更佳為 30 kPa 以下。

本發明的特徵在於：進行脫乙烯化反應後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應。酸水溶液可使用上述酸觸媒

的說明中例示的酸的水溶液。另外，此時的酸水溶液的添加量並無特別限制，較佳為以含有乙烯醚的縮水甘油醚為基準而為 0.1 質量%~10 質量%。另外，酸水溶液的濃度並無特別限制，較佳為 0.01 質量%~5 質量%。於縮醛分解反應中的酸的量及濃度偏離這些範圍時，可能分解反應明顯變慢，或生成副產物。

本發明的縮醛分解反應中的酸水溶液的添加方法可為緩緩滴加的方法或一次性添加的方法的任一種。另外，縮醛分解時的反應系內的壓力可繼續保持脫乙烯化反應的條件而進行，但為了迅速地進行反應，較佳為將系內壓力設定為 20 kPa 以下，更佳為設定為 10 kPa 以下。

縮醛分解反應結束後，必須利用鹼將酸觸媒中和而分離去除。鹼例如可列舉：氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等鹼金屬、鹼土金屬的氫氧化物或鹽。另外，於中和後將水層分離去除時，為了提高分離能力，例如可將甲苯或二甲苯等溶劑單獨使用或組合使用兩種以上，另外可使用藉由添加氯化鈉等而增大水層的比重的方法。

於中和後，藉由濃縮將過剩的水分或使用溶劑的情形時的溶劑蒸餾去除。濃縮較佳為於常壓或減壓下一面將液溫保持於 90℃ 以下一面進行，更佳為 65℃~85℃ 的範圍內。若液溫超過 90℃，則引起烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的著色或分解的可能性變高。

濃縮後可藉由過濾將殘存的中和鹽等不溶成分去除。

為了於過濾時以良好的效率將不溶成分去除，較佳為使用矽藻土等過濾助劑。

本發明的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法可藉由進行使用水所造成的脫乙烯化反應及縮醛分解反應來獲得烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚，因此無需過濾以外的純化步驟，視情況可實施蒸餾等通常的純化方法。

實例

以下，藉由實例對本發明加以更具體說明，但本發明不限定於以下的實例。

[實例 1]

(乙烯氧基丁基縮水甘油醚的合成)

於具備攪拌機、溫度計及滴液漏斗的 3 L 的筒型燒瓶中加入 4-羥基丁基乙烯醚（丸善石油化學製造，HBVE）1000 g（8.61 莫耳）、氫氧化鈉 448 g（11.2 莫耳）。一面攪拌一面將溫度提高至 40℃ 後，緩緩添加表氯醇 1243 g（13.4 莫耳），一面控制於 40℃～60℃ 一面進行反應。反應 8 小時後，將因反應而生成的氯化鈉過濾去除後，加入己烷 1000 g 並以 3% 硫酸氫鈉水溶液 400 g 進行清洗，進而以 17% 食鹽水 800 g 進行清洗。使用旋轉蒸發器將有機層濃縮，藉此將己烷蒸餾去除後，進行過濾，以 94% 的純度、94% 的產率而獲得目標乙烯氧基丁基縮水甘油醚。此時，所得的物質中所含的 4-羥基丁基乙烯醚為 0.5%。

(丁二醇單縮水甘油醚的合成)

於 1 L 的四口可分離式燒瓶中加入對甲苯磺酸 5.0 g、純水 140 g，並設置攪拌機、溫度計、空氣導入管、帶有冷凍阱的真空泵。一面進行攪拌，一面將上述所合成的乙烯氧基丁基縮水甘油醚 500 g 以將液溫保持於 40°C 的方式調節並且緩緩加入至燒瓶中。添加結束後，減壓至 20 kPa 為止，一面以 100 ml/min 導入乾燥空氣一面持續攪拌 1 小時後，利用氣相層析儀對反應液進行分析，結果未見乙烯氧基丁基縮水甘油醚的波峰。然而，於利用液相層析儀的分析中，生成了 5.2% 的縮醛二聚物，故添加 0.04% 的對甲苯磺酸水溶液 26 g，並於將溫度保持於 40°C 的狀態下將壓力調整為 5 kPa，而進行縮醛分解反應。反應 1 小時後進行分析，結果縮醛二聚物的波峰幾乎消失，故結束反應。於反應完成液中加入碳酸氫鈉 2.1 g 進行中和後，利用旋轉蒸發器將系內的水濃縮蒸餾去除，確認到系內的水分為 800 ppm 以下後，對濃縮液進行過濾，以 92% 的純度、99% 的產率而獲得目標丁二醇單縮水甘油醚。此時，所得的物質中所含的丁二醇為 0.2%，未檢測到縮醛二聚物。

[實例 2]

合成乙烯氧基丁基縮水甘油醚後，進行減壓蒸餾，並將其用於丁二醇單縮水甘油醚的合成，除此以外，進行與實例 1 相同的操作。減壓蒸餾是於 0.4 kPa 的壓力下進行，餾出溫度為 82°C。所得的純化乙烯氧基丁基縮水甘油醚的純度為 99%，產率為 94%。另外，以 95% 的純度、99% 的產率而獲得藉由脫乙烯化及縮醛分解而最終獲得的丁二醇

單縮水甘油醚。此時，所得的物質中所含的丁二醇為 0.1%，未檢測到縮醛二聚物。

利用實例 1 及實例 2 的方法所得的丁二醇單縮水甘油醚中的丁二醇為 0.2%以下，未檢測到丁二醇二縮水甘油醚。

[比較例 1] (自丁二醇的合成法)

於具備攪拌機、溫度計及滴液漏斗的 1 L 的燒瓶中加入 1,4-丁二醇 300 g (3.3 莫耳)、氫氧化鈉 132 g (3.3 莫耳)。一面攪拌一面將溫度提高至 40°C 後，緩緩添加表氯醇 305 g (3.3 莫耳)，一面控制於 40°C ~ 60°C 一面進行反應。反應 3 小時後，藉由氣相層析儀對反應液進行分析，結果 1,4-丁二醇的反應率為 45%。對該反應液以水 600 g 及乙酸乙酯 300 g 萃取 5 次，進而以水 200 g 將有機層清洗 2 次。利用旋轉蒸發器將有機層濃縮而將乙酸乙酯蒸餾去除後，進行過濾，以 87% 的純度、41% 的產率而獲得目標丁二醇單縮水甘油醚。此時，所得的物質中所含的丁二醇為 4%、二縮水甘油醚體為 5%，進而利用氣相層析儀檢測到多種不明成分。

如比較例 1 般，於自 1,4-丁二醇的合成法中，生成了丁二醇二縮水甘油醚或其他副產物，1,4-丁二醇亦殘存，故需要多次萃取操作，另外若不進行蒸餾純化則所得的物質的純度低。

[比較例 2] (上述專利文獻 4 中記載的方法)

於 300 ml 的四口燒瓶中加入乙二醇 31.0 g、對甲苯磺

酸 0.03 g，並設置攪拌機、溫度計、空氣導入管、帶有冷凍阱的真空泵。一面攪拌，一面將實例 1 中合成的乙烯氧基丁基縮水甘油醚 79 g 以於 10 kPa 的反應壓力下將液溫保持於 35°C 的方式調節並且緩緩添加至燒瓶中。將隨著反應的進行一併生成的乙二醇甲基縮醛連續地蒸餾去除。於反應 3 小時，反應轉化率為 23%，故追加添加對甲苯磺酸 0.3 g 進行反應，結果自追加起 1 小時後反應轉化率達到 100%。進一步攪拌 4 小時直至於氣相層析儀上檢測不到所生成的乙二醇甲基縮醛為止後，添加氧化鎂 0.5 g 進行中和，進行過濾。以 88% 的純度、94% 的產率而獲得目標丁二醇單縮水甘油醚。此時，藉由利用液相層析儀的分析，而於所得的物質中檢測到 5.5% 的可認為是丁二醇單縮水甘油醚與乙二醇甲基縮醛的反應產物的波峰。

於比較例 2 中，過剩地使用乙二醇，另外生成與副產生的乙二醇甲基縮醛的反應物，純度降低。

[比較例 3]

於 1 L 的四口可分離式燒瓶中加入對甲苯磺酸 5.0 g、純水 140 g，並設置攪拌機、溫度計、空氣導入管、帶有冷凍阱的真空泵。一面攪拌，一面將實例 1 中合成的乙烯氧基丁基縮水甘油醚 500 g 以將液溫保持於 40°C 的方式調節並且緩緩添加至燒瓶中。添加結束後，減壓至 20 kPa 為止，一面以 100 ml/min 導入乾燥空氣一面持續攪拌 1 小時後，利用氣相層析儀對反應液進行分析，結果未見乙烯氧基丁基縮水甘油醚的波峰。於反應液中加入碳酸氫鈉 2.1 g

進行中和後，利用旋轉蒸發器將系內的水濃縮蒸餾去除，確認到系內的水分為 800 ppm 以下。將濃縮液過濾，以 85% 的純度、99% 的產率而獲得目標丁二醇單縮水甘油醚。此時，所得的物質中所含的丁二醇為 0.2%，縮醛二聚物為 7.2%。

於比較例 3 中，僅不進行縮醛分解反應的方面與實例 1 不同，當然殘存縮醛二聚物，所合成的丁二醇單縮水甘油醚的純度較實例 1 及實例 2 差。

[比較例 4]

於 1 L 的四口可分離式燒瓶中加入對甲苯磺酸 5.0 g、純水 140 g，並設置攪拌機、溫度計、空氣導入管、帶有冷凍阱的真空泵。一面攪拌，一面將實例 1 中合成的乙烯氧基丁基縮水甘油醚 500 g 以將液溫保持於 40°C 的方式調節並且緩緩添加至燒瓶中。添加結束後，減壓至 20 kPa 為止，一面以 100 ml/min 導入乾燥空氣一面持續攪拌 1 小時後，利用氣相層析儀對反應液進行分析，結果未見乙烯氧基丁基縮水甘油醚的波峰。然而，於利用液相層析儀的分析中，生成了 5.3% 的縮醛二聚物，故添加純水 26 g，將壓力調整為 5 kPa 而進行縮醛分解反應。反應 1 小時後進行分析，結果縮醛二聚物的波峰為 5.2% 而幾乎未變化。另外，即便此後繼續反應，縮醛二聚物的波峰亦不減少。

[比較例 5]

於 1 L 的四口可分離式燒瓶中加入對甲苯磺酸 5.0 g、純水 140 g，並設置攪拌機、溫度計、空氣導入管、帶有

冷凍阱的真空泵。一面攪拌，一面將上述所合成的乙烯氧基丁基縮水甘油醚 500 g 以將液溫保持於 40°C 的方式調節同時緩緩添加至燒瓶中。添加結束後，減壓至 20 kPa 為止，一面以 100 ml/min 導入乾燥空氣一面持續攪拌 1 小時後，利用氣相層析儀對反應液進行分析，結果未見甲基丙烯酸乙烯氧基丁酯的波峰。然而，於利用液相層析儀的分析中，生成了 5.3% 的縮醛二聚物，故添加對甲苯磺酸 0.05 g，將壓力調整為 5 kPa 進行縮醛分解反應。反應 1 小時後進行分析，結果縮醛二聚物的波峰為 5.1% 而幾乎未變化。另外，即便此後繼續反應，縮醛二聚物的波峰亦不減少。

比較例 4～比較例 5 為於縮醛分解反應時單獨使用酸或水的例子，均未引起分解，故可知縮醛分解時必須添加酸水溶液。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

修正
104年12月16日
補充

1. 一種烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其特徵在於包括以下步驟：使含有乙烯醚的醇與表鹵醇反應而製成含有乙烯醚的縮水甘油醚，於酸觸媒及水的存在下進行脫乙烯化反應後，進而添加酸水溶液進行縮醛分解反應，所述縮醛是由脫乙烯化反應生成的烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚與乙醛的反應物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中所述脫乙烯化反應的反應系內的壓力為 50 kPa 以下。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中所述脫乙烯化反應及所述縮醛分解反應中的反應系內的溫度為 10°C ~ 60°C。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中所述縮醛分解反應中的反應系內的壓力為 20 kPa 以下。

5. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中所述含有乙烯醚的醇是由下述通式 (I) 所表示，

[化 1]



通式 (I)

R 表示直鏈或脂環式的伸烷基或者直鏈或脂環式的伸烯基。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之烷烴二醇單縮水甘油醚或烯烴二醇單縮水甘油醚的製造方法，其中所述含有乙烯醚的醇為 4-羥基丁基乙烯醚。