

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/057660 A1

(51) 国際特許分類: **C07C 67/60, 69/54**

(21) 国際出願番号: **PCT/JP02/12976**

(22) 国際出願日: **2002年12月11日 (11.12.2002)**

(25) 国際出願の言語: **日本語**

(26) 国際公開の言語: **日本語**

(30) 優先権データ:
特願2001-394447
2001年12月26日 (26.12.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): **三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).**

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): **矢田修平**

(YADA,Shuhei) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 高崎研二 (TAKASAKI,Kenji) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 小川寧之 (OGAWA,Yasushi) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 鈴木芳郎 (SUZUKI,Yoshiro) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

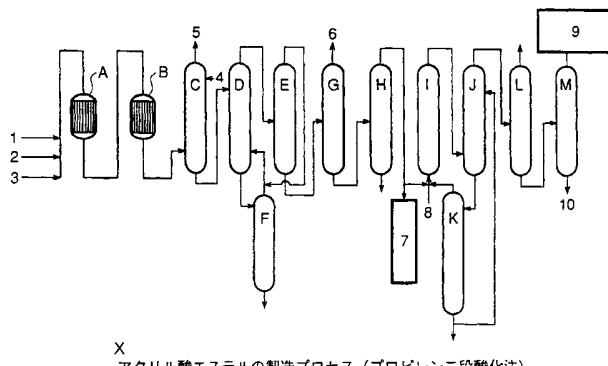
(74) 代理人: **小栗昌平, 外(OGURI,Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).**

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,

[統葉有]

(54) Title: METHOD OF DECOMPOSING BY-PRODUCT OF (METH)ACRYLIC ESTER PRODUCTION

(54) 発明の名称: **(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法**



- | | |
|---------------|--------------|
| 1 : プロピレン | A : 第一反応器 |
| 2 : 水蒸気 | B : 第二反応器 |
| 3 : 空気 | C : 凝集塔 |
| 4 : 水 | D : 抽出塔 |
| 5 : ベント | E : 溶剤分離塔 |
| 6 : 酢酸 | F : 溶剤回収塔 |
| 7 : アクリル酸 | G : 酢酸分離塔 |
| 8 : アルコール | H : 精留塔 |
| 9 : アクリル酸エステル | I : エステル反応塔 |
| 10 : 副生物 | J : 抽出塔 |
| | K : アルコール回収塔 |
| | L : 軽質分離塔 |
| | M : 精留塔 |

- 1...PROPYLENE
2...WATER VAPOR
3...AIR
A...FIRST REACTOR
B...SECOND REACTOR
5...VENT
C...COAGULATION COLUMN
4...WATER
D...EXTRACTION COLUMN
F...SOLVENT RECOVERY COLUMN
E...SOLVENT SEPARATION COLUMN
6..ACETIC ACID

- G..ACETIC ACID SEPARATION COLUMN
H..RECTIFICATION COLUMN
7..ACRYLIC ACID
I..ESTERIFICATION COLUMN
8..ALCOHOL
K..ALCOHOL RECOVERY COLUMN
J..EXTRACTION COLUMN
L..MORE-VOLATILE-COMPONENT SEPARATION COLUMN
9..ACRYLIC ESTER
M..RECTIFICATION COLUMN
10..BY-PRODUCT
X..ACRYLIC ESTER PRODUCTION PROCESS
(TWO-STEP PROPYLENE OXIDATION METHOD)

(57) Abstract: A method in which Michael addition reaction products generated as by-products in (meth)acrylic ester production are decomposed and (meth)acrylic acid, a (meth)acrylic ester, and an alcohol are recovered. By the method, olefins can be inhibited from being yielded as by-products. The method comprises thermally decomposing by-products of the production of a (meth)acrylic ester from an alcohol having a C₃ or higher branched chain, the decomposition being conducted in the absence of any catalyst.

[統葉有]

WO 03/057660 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の課題は、(メタ)アクリル酸エステルの製造工程で副生するミカエル付
加反応生成物の分解を行い、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルお
よびアルコールを回収する方法において、オレフィン類の副生が抑制できる方法
を提供することを目的とする。

本発明は、炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた(メタ)アクリ
ル酸エステル製造時の副生物を熱分解する方法であって、分解反応を無触媒で行
う。

明細書

(メタ) アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法

<技術分野>

本発明は、炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物を分解して(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル及びアルコール等を回収するための(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法に関する。

なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、そのいずれか一方でもよく双方でもよい。

<背景技術>

周知の通り、アクリル酸エステルを製造するためのアクリル酸生成反応として、プロピレンの気相酸化法がある。このプロピレンを酸化してアクリル酸を得る方法には、アクロレインまでの酸化と次の段階のアクリル酸までの酸化の条件が異なるため、それぞれを別の反応器で行う二段酸化プロセスと、一段酸化で直接アクリル酸まで酸化するプロセスとがある。

図1は二段酸化によりアクリル酸を生成させ、次いでエステル化反応させてアクリル酸エステルを製造する工程図の一例であり、プロピレン、水蒸気及び空気がモリブデン系触媒等が充填された第一反応器及び第二反応器を経て二段酸化されてアクリル酸含有ガスとなる。このアクリル酸含有ガスを凝縮塔にて水と接触させてアクリル酸水溶液とし、これに適当な抽出溶剤を加えて抽出塔にて抽出し、溶剤分離塔にて該抽出溶剤を分離する。次いで、酢酸分離塔にて酢酸を分離して粗アクリル酸とし、この粗アクリル酸から精留塔にて副生物を分離することによりアクリル酸精製物が得られる。このアクリル酸(精製物)がエステル化反応塔にてエステル化反応した後、抽出塔及び軽質分離塔を経て粗アクリル酸エステルとされ、この粗アクリル酸エステルが精留塔にて副生物(高沸点物)が分離され

てアクリル酸エステル精製物となる。

なお、近年では、上記のアクリル酸水溶液からのアクリル酸の回収を、抽出溶剤を用いて行う溶剤抽出法の代りに、水と共に沸溶剤を用いて蒸留し、共沸分離塔の塔頂からは水と共に沸溶剤との共沸混合物を留出させ、塔底からアクリル酸を回収する共沸分離法も行われている。

メタクリル酸エステルの合成の場合は、プロピレンの代りにイソブチレンもしくは α -ブチルアルコールを用い、同様の酸化プロセス及びその後のエステル化プロセスを経てメタクリル酸エステル精製物が得られる。

なお、(メタ)アクリル酸エステル(アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル)を生成させる方法としては、低級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと高級アルコールとを酸等を触媒としてトランスエステル化反応させ、高級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法も行われている。このトランスエステル化反応で得られた粗(メタ)アクリル酸エステルは、触媒分離、濃縮、精留等の工程を経て精製(メタ)アクリル酸エステルとされる。

上記の粗アクリル酸エステル、粗メタクリル酸エステルを蒸留精製して分離された留分中には、ミカエル付加物などの有用な副生物が含まれているので、これを分解して(メタ)アクリル酸やそのエステル、原料アルコール等を回収することが行われている。

アクリル酸エステルのミカエル付加物の分解方法としては、ルイス酸もしくはルイス塩基の存在下に加熱して分解する方法が採用されている(特開昭49-55614、特開平9-110791)。

(メタ)アクリル酸エステルの製造工程で副生するミカエル付加反応生成物を、ルイス酸やルイス塩基を触媒として分解反応を行い、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルおよびアルコールを回収する方法にあっては、エステルのアルコール残基が枝分れを有している場合、分解反応時にオレフィン類が副生し、運転上の障害となっていた。即ち、この反応で生じるオレフィンは一般に沸点が低く、分解反応器や凝縮器で凝縮しにくいものであるため、真空系の反応器や蒸留塔での適正操作を妨害したり、反応成績や分離能力に悪影響を及ぼすなどの問

題があった。

オレフィン類の副生の問題点を、具体的にアクリル酸イソブチルエステル製造時およびアクリル酸 2-エチルヘキシルエステル製造時について詳述する。

アクリル酸イソブチルエステル製造時のミカエル付加物の分解工程では、オレフィンとして、イソブチルアルコール由来のイソブチレンが副生する。この副生イソブチレンは、標準沸点が 266.1 K と極めて低く、減圧系で操作される分解反応器自身や回収先の蒸留塔の凝縮器で凝縮しにくい。そのため、イソブチレンの副生量が増大すると真空系の制御を妨害し、適正な圧力条件での分解反応や蒸留が困難となり、反応や分離操作に悪影響を及ぼす。

アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル製造時のミカエル付加物の分解工程では、2-エチルヘキシルアルコール由来の 2-エチル-1-ヘキセン並びにその異性体が副生する。この炭素数が 8 のオレフィン類を含む留分を反応系に回収した場合、これらのオレフィン類が水と共に沸するだけではなく、原料のアクリル酸とも共沸混合物を形成するため、アクリル酸が損失するという重大な問題が生じる。一般的に、エステル化反応は、反応中に生成する水を系外に除去することで反応の平衡をずらし、高転化率を得る反応蒸留方式で行なう場合と、反応後に未反応アクリル酸、水、アルコール、アクリル酸エステルを抽出や蒸留で分離する場合がある。これらいずれの方式においても、塔頂留分の水相中にアクリル酸が溶解し損失する。ミカエル付加物の分解工程で回収されたオレフィン類を含むアクリル酸、2-エチルヘキシルアルコール、アクリル酸 2-エチルヘキシルエステルを精製系に回収した場合でも、精製系の蒸留系で上記と同様なアクリル酸の損失が起きる。仮にアクリル酸や水を含まない蒸留系に回収した場合は、軽質分として 2-エチルヘキシルアルコールなどと共に結局は反応系にリサイクルされ、上記のアクリル酸の損失が起る。

本発明は、上記従来の問題点を解決し、炭素数 3 以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた（メタ）アクリル酸エステルの製造工程で副生するミカエル付加反応生成物等の副生物の分解を行い、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルおよびアルコールなどを回収する方法において、オレフィンの副生を抑制し

つつ高回収率にて分解することができる方法を提供することを目的とする。

<発明の開示>

本発明の（メタ）アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法は、炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた（メタ）アクリル酸エステル製造時の副生物を熱分解する方法であって、分解反応を無触媒で行うことを特徴とするものである。

（メタ）アクリル酸エステルの製造工程で副生するミカエル付加物の分解工程において、従来は、回収率を上げるために、酸触媒を使用していた。しかし、アルコールとして分岐鎖を有するアルコールを用いたときには、触媒の作用によつて未反応アルコールが脱水反応してオレフィンを生成させる。このオレフィンは上述の通り、真空系の制御を妨害するという弊害があった。

本発明者の研究の結果、むしろ、酸触媒を使用しないことがオレフィンの生成を抑え、生産性を向上させることが見出された。

本発明は、かかる知見に基づくものであり、本発明によれば炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた（メタ）アクリル酸エステル製造時に副生するミカエル付加物の分解を効率良く行うことができる。

<図面の簡単な説明>

図1は、アクリル酸及びアクリル酸エステルの製造工程図の一例である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下に、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明の（メタ）アクリル酸エステルとしては、炭素数が3以上好ましくは4以上の分岐鎖を有するアルコール、例えば、イソブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、イソノニルアルコール又はイソデシルアルコール等の枝分かれを有したアルコールから製造される（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸

イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸イソデシル、等が好ましい。

ミカエル付加物は、(メタ)アクリル酸エステルを製造する場合に、反応工程や精製工程で生成する副生物であり、これらの製造過程で存在する(メタ)アクリロイル基を持つ化合物に(メタ)アクリル酸、またはアルコール、または水がミカエル付加した化合物である。製造過程で存在する(メタ)アクリロイル基を持つ化合物には、(メタ)アクリル酸およびその(メタ)アクリル酸に(メタ)アクリル酸がミカエル付加した β -アクリロキシプロピオン酸又は β -メタクリロキシイソ酪酸(以下、ダイマー)、さらにこのダイマーに(メタ)アクリル酸がミカエル付加した(メタ)アクリル酸3量体(以下、トリマー)、(メタ)アクリル酸4量体(以下、テトラマー)等のカルボン酸、および、それらの(メタ)アクリロイル基を有するカルボン酸が前記アルコールでエステル化された対応する(メタ)アクリル酸エステルがある。

ミカエル付加物として具体的には、 β -アクリロキシプロピオン酸ならびに β -メタクリロキシイソ酪酸およびそのエステル、 β -アルコキシプロピオン酸もしくは β -アルコキシイソ酪酸およびそのエステル、 β -ヒドロキシプロピオン酸もしくはイソ酪酸およびそのエステルおよびアルデヒド体、さらにはダイマー、トリマー、テトラマー等、およびそれらのエステル、およびそれらの β -アクリロキシ体、 β -アルコキシ体、 β -ヒドロキシ体などがある。

本発明において、(メタ)アクリル酸エステルを製造するための(メタ)アクリル酸は、好ましくはプロパン、プロピレン、アクロレイン、イソブチレン、t-ブチルアルコール等の接触気相酸化反応で得られるものであり、ガス状酸化反応生成物を急冷、水でクエンチ後、水とアクリル酸との分離を、共沸溶媒を用いる共沸蒸留法、または溶媒を用いる抽出法を行い、さらに酢酸などの低沸点化合物を分離した後、ミカエル付加物などの重質分と分離して高純度(メタ)アクリル酸が製造される。なお、水と酢酸を同時に共沸剤を用いて分離してもよい。

本発明において、(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法としては、(メタ)アクリル酸にアルコールをエステル化反応させる方法でもよく、低級アルコール

のアクリル酸エステルと炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールをトランスエステル化反応させ、該アルコールのアクリル酸エステルを製造する方法でもよい。また、製造プロセスとしては回分式、連続式いずれも可能である。これらのエステル化、トランスエステル化の触媒としては酸触媒が一般的に使用される。

(メタ) アクリル酸エステル製造プロセスは、好ましくは、反応工程と、この反応工程で得られた粗アクリル酸エステル液を触媒分離、濃縮・精製等を行う為の洗浄、抽出、蒸発、蒸留等を行う精製工程よりなる。反応工程での(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステルとアルコールの原料モル比、反応に用いる触媒種および量、反応方式、反応条件等は用いるアルコールの原料種によって適宜選定される。エステル化反応工程で主として副生するミカエル付加物は、有効成分を回収する蒸留塔の塔底に重質分として濃縮される。

本発明において、ミカエル付加物の分解反応を実施する反応プロセスには、連続式、回分式、半回分式あるいは間歇抜き出し方式等いかなる方式も採用され得るが、連続式が好ましい。反応器形式の形式にも特に制限はなく、流通式管式反応器、薄膜流下型反応器、完全混合槽型攪拌槽反応器、循環型完全混合槽反応器等のいずれの形式も採用できる。分解反応生成物中に含まれる有用成分を反応中に蒸発または蒸留で取得する方法、または分解反応後、蒸発ないしは蒸留で取得する方法のいずれも採用できるが、高回収率を得るには前者の反応蒸留方式の方が好ましい。

反応蒸留方式を採用した場合の反応圧力は、後述する反応温度に大きく依存し、分解反応で生成した、および分解反応原料中に含まれるアクリル酸、アクリル酸エステル、アルコール等の有用成分の大半が蒸発するような圧力が採用される。

本発明では、この分解を無触媒で行う。

分解反応温度は180～280℃特に200～250℃が好ましい。抜き出し液基準の液滞留時間は0.5～20時間特に1～10時間が好ましい。なお、分解反応を連続反応で行う場合、反応時間は抜き出し液で換算した液滞留時間を反応時間とみなすことができる。例えば、反応器内の液容量が500L、抜き出し液量が100L/Hの場合、滞留時間は5時間となる。

<実施例>

以下に、本発明について、実施例および比較例を挙げて詳細に説明する。

実施例 1

アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル製造工程の製品塔塔底液の分解反応を実施した。塔底液の組成は、アクリル酸 2-エチルヘキシル 22 重量%、 β -2-エチルヘキソキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 48 重量%、 β -アクリロキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 9 重量%、 β -ヒドロキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 3 重量%、その他重質物 18 %で、3.0 kg/h で分解反応器に供給した。分解反応器は、内径 200 mm、長さ 400 mm、材質はハスティロイ C であり、上部に内径 30 mm、長さ 1000 mm でコイルパックを 500 mm 充填した蒸留塔、および付属のコンデンサー、真空系を設置した。分解反応器は外部ヒーターにより反応温度を制御し、液滞留時間は分解反応器内の液面で制御した。反応圧力 80 kPa、分解温度 230 °C、滞留時間 2 時間で分解反応を実施した結果、塔底よりアクリル酸 2-エチルヘキシル 6 重量%、 β -2-エチルヘキソキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 44 重量%、 β -アクリロキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 9 重量%、 β -ヒドロキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 2 重量%、その他 39 重量%で、1.3 kg/h が反応残渣物として得られた。塔頂からは 1.70 kg/h のアクリル酸、アクリル酸 2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルアルコールが主成分の留分が回収され、2-エチル-1-ヘキセンおよびその異性体は合計 0.15 重量% 含有していた。

比較例 1

実施例 1 と全く同一の原料と装置を用いて分解反応実験を行った。原料は 3.0 kg/h で供給し、触媒として p-トルエンスルホン酸を 150 g/h で供給した。反応圧力 27 kPa、分解温度 190 °C、滞留時間 2 時間で分解反応を実施した結果、塔底よりアクリル酸 2-エチルヘキシル 5 重量%、 β -2-エチルヘキソキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 42 重量%、 β -アクリロキシプロピオン酸 2-エチルヘキシル 8 重量%、 β -ヒドロキシプロピオン酸 2-エチル

ヘキシル 2 重量%、p-トルエンスルホン酸 10 重量%、その他重質物 33 重量% で、1. 5 kg/h が反応残渣として得られた。分解反応器上部の蒸留塔塔頂からは 1. 65 kg/h のアクリル酸、アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル、2-エチルヘキシルアルコールが主成分の留分が回収され、2-エチル-1-ヘキセンおよびその異性体が合計 2. 78 重量% 含有していた。

実施例 2

実施例 1 と同一の分解反応装置を用い、アクリル酸イソブチルエステル製造プラントの重質分分離塔の塔底液を原料とし、実施例 1 と同様な温度、液滞留時間として分解反応を行った。原料の塔底液の組成はアクリル酸イソブチル 19 重量%、 β -イソブトキシプロピオン酸イソブチル 65 重量%、 β -アクリロキシプロピオン酸イソブチル 4 重量%、 β -ヒドロキシプロピオン酸イソブチル 2 重量%、その他重質物 10 重量% で、3. 0 kg/h でフィードした。圧力は 100 kPa で分解を行った。分解反応器上部の蒸留塔塔頂からは、1. 85 kg/h の回収液が得られ、回収液中およびアセトンードライアイストラップに捕集されたイソブチレンの合計量は 2. 7 g/h であった。

比較例 2

実施例 1 と同一の分解反応装置を用い、原料は実施例 2 と同じ塔底液を 3. 0 kg/h でフィードした。液滞留時間は実施例 2 と同じとし、温度は 190 °C、圧力は 40 kPa で、p-トルエンスルホン酸を 150 g/h でフィードして分解を行った。分解反応器上部の蒸留塔塔頂からは、1. 79 kg/h の回収液が得られ、回収液中およびアセトンードライアイストラップに捕集されたイソブチレンの合計量は 48 g/h であった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができるることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年12月26日出願の日本特許出願（特願2001-394447）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

＜産業上の利用可能性＞

以上説明したように、本発明によると、炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた（メタ）アクリル酸エステル製造工程で副生するミカエル付加反応生成物の分解処理を行い、オレフィンの副生を抑制しながら（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルおよびアルコールを高率にて回収することができる。

請求の範囲

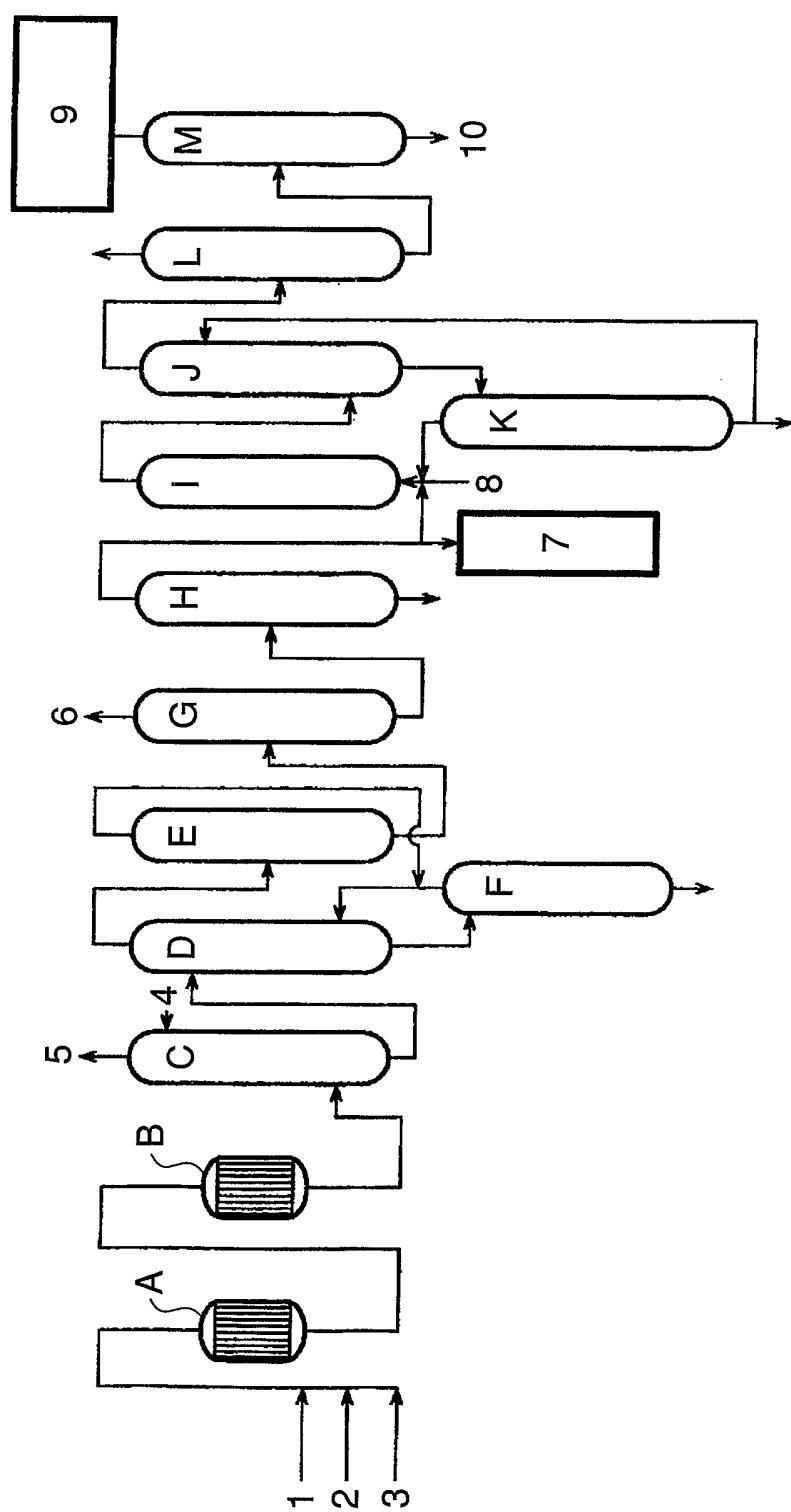
1. 炭素数3以上の分岐鎖を有するアルコールを用いた(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物を熱分解する方法であって、
分解反応を無触媒で行うことを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。
2. 請求の範囲第1項において、(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物は、(メタ)アクリル酸エステル製造工程の高沸点物を分離する蒸留塔の塔底液であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。
3. 請求の範囲第1項又は第2項において、(メタ)アクリル酸エステル生成反応は、(メタ)アクリル酸とアルコールとのエステル化反応及び／又は(メタ)アクリル酸エステルとアルコールとのトランスエステル化反応であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。
4. 請求の範囲第3項において、アルコールがイソブチルアルコール、2-エチルヘキシリアルコール、イソオクチルアルコール、イソノニルアルコール又はイソデシルアルコールであることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。
5. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項において、前記(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物は、ミカエル付加物を含有することを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。
6. 請求の範囲第5項において、ミカエル付加物は(メタ)アクリロイル基の α 位もしくは β 位に水、アルコール又は(メタ)アクリル酸が付加した化合物であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方

法。

7. 請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項において、前記分解処理温度が180～280℃であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。

8. 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項において、前記分解処理時間が0.5～20時間であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル製造時の副生物の分解方法。

図 1



アクリル酸エステルの製造プロセス（プロピレン二段酸化法）

図1の続き

1 : プロピレン
2 : 水蒸気
3 : 空気
4 : 水
5 : ベント
6 : 酢酸
7 : アクリル酸
8 : アルコール
9 : アクリル酸エステル
10 : 副生物

A : 第一反応器
B : 第二反応器
C : 凝集塔
D : 抽出塔
E : 溶剤分離塔
F : 溶剤回収塔
G : 酢酸分離塔
H : 精留塔
I : エステル反応塔
J : 抽出塔
K : アルコール回収塔
L : 軽質分離塔
M : 精留塔

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C67/60, 69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C67/60, 69/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5767306 A (BASF AG), 16 June, 1998 (16.06.98), & DE 19536184 A & EP 765860 A1 & CA 2184196 A & JP 9-124552 A	1-8
A	US 6072076 A (BASF AG), 06 June, 2000 (06.06.00), & EP 795536 A1 & DE 19604253 A & CA 2196913 A & JP 9-208519 A	1-8
A	US 2001-47106 A1 (BASF AG), 29 November, 2001 (29.11.01), & DE 19701737 A & EP 956279 A1 & JP 2001-508076 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 18 April, 2003 (18.04.03)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2003 (20.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No. _____ Telephone No. _____

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5883288 A (BASF AG), 16 March, 1999 (16.03.99), & EP 790230 A1 & DE 19604267 A & JP 10-1454 A & CA 2196917 A	1-8
A	JP 6-65149 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), (Family: none)	1-8
A	JP 5-25086 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), (Family: none)	1-8
A	JP 8-183756 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 16 July, 1996 (16.07.96), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C07C67/60, 69/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C07C67/60, 69/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5767306 A (BASF AG) 1998.06.16 & DE 19536184 A & EP 765860 A1 & CA 2184196 A & JP 9-124552 A	1~8
A	US 6072076 A (BASF AG) 2000.06.06 & EP 795536 A1 & DE 19604253 A & CA 2196913 A & JP 9-208519 A	1~8
A	US 2001-47106 A1 (BASF AG) 2001.11.29 & DE 19701737 A & EP 956279 A1 & JP 2001-508076 A	1~8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

星野 系呂英 印

4V 8217

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US 5883288 A (BASF AG) 1999.03.16 & EP 790230 A1 & DE 19604267 A & JP 10-1454 A & CA 2196917 A	1 ~ 8
A	JP 6-65149 A (東亞合成化学工業株式会社) 1994.03.08 (ファミリーなし)	1 ~ 8
A	JP 5-25086 A (東亞合成化学工業株式会社) 1993.02.02 (ファミリーなし)	1 ~ 8
A	JP 8-183756 A (東亞合成化学工業株式会社) 1996.07.16 (ファミリーなし)	1 ~ 8