



(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 201242580 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101122385

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : *A61F13/15 (2006.01)*

*C07C57/055 (2006.01)*

*C08F220/06 (2006.01)*

*C08L33/02 (2006.01)*

(30)優先權：2005/02/28 德國

10 2005 009 586.0

(71)申請人：贏創史塔克豪森有限責任公司(德國) EVONIK STOCKHAUSEN GMBH (DE)  
德國

(72)發明人：巴布 古瑟 BUB, GUENTHER (DE)；摩斯勒 裘根 MOSLER, JUERGEN (DE)；  
薩巴 安迪厄斯 SABBAGH, ANDREAS (DE)；庫平格 法蘭茲 菲利克斯  
KUPPINGER, FRANZ-FELIX (DE)；諾侯夫 史帝芬 NORDHOFF, STEFAN  
(DE)；史托克尼爾 古杜 STOCHNIOL, GUIDO (DE)；紹爾 裘格 SAUER, JOERG  
(DE)；克尼潘伯格 尤杜 KNIPPENBERG, UDO (DE)；拉托雪斯奇 古特  
LATOSCHINSKI, GUENTER (DE)；弗諾 法蘭克 FURNO,FRANK (FR)；費利克  
米歇爾 貝爾德 FRICKE, MICHAEL BERND (DE)；詹特夫 侯斯特 偉納  
ZANTHOFF, HORST-WERNER (DE)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 48 頁

(54)名稱

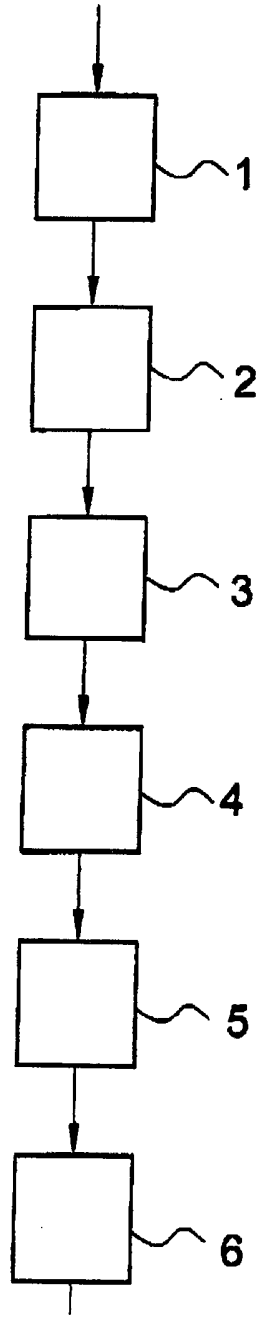
丙烯酸和以可更新原料為基之吸水聚合物結構及其製備的方法

ACRYLIC AND WATER-ABSORBING POLYMER STRUCTURES BASED UPON RENEWABLE  
RAW MATERIALS AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

(57)摘要

本發明係關於一種製造丙烯酸之方法，其至少包括下列步驟：a.使甘油脫水形成一含丙烯醛之脫水產物；b.使該脫水產物進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；c.令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；d.加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相。本發明亦關於一種藉由丙烯酸之自由基聚合反應製備聚合物之方法，較佳係一種用於製備吸水聚合物之方法、可藉此方法獲得之吸水聚合物、以至少 25 重量%經部分中和之丙烯酸為基質之吸水聚合物、一種複合物、一種用於製造複合物之方法、可藉由此方法獲得之複合物、丙烯酸在製造吸水聚合物結構物方面之用途、一種用於製造丙烯酸之裝置、一種製造丙烯酸之方法及可藉由此方法獲得之丙烯酸。

- 1: 皂化器
- 2: 脫水反應器
- 3: 氣相反應反應器
- 4: 抑制單元
- 5: 加工單元
- 6: 聚合單元





(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 201242580 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101122385

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : A61F13/15 (2006.01)

C07C57/055 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08L33/02 (2006.01)

(30)優先權：2005/02/28 德國

10 2005 009 586.0

(71)申請人：贏創史塔克豪森有限責任公司(德國) EVONIK STOCKHAUSEN GMBH (DE)  
德國

(72)發明人：巴布 古瑟 BUB, GUENTHER (DE)；摩斯勒 裘根 MOSLER, JUERGEN (DE)；  
薩巴 安迪厄斯 SABBAGH, ANDREAS (DE)；庫平格 法蘭茲 菲利克斯  
KUPPINGER, FRANZ-FELIX (DE)；諾侯夫 史帝芬 NORDHOFF, STEFAN  
(DE)；史托克尼爾 古杜 STOCHNIOL, GUIDO (DE)；紹爾 裘格 SAUER, JOERG  
(DE)；克尼潘伯格 尤杜 KNIPPENBERG, UDO (DE)；拉托雪斯奇 古特  
LATOSCHINSKI, GUENTER (DE)；弗諾 法蘭克 FURNO,FRANK (FR)；費利克  
米歇爾 貝爾德 FRICKE, MICHAEL BERND (DE)；詹特夫 侯斯特 偉納  
ZANTHOFF, HORST-WERNER (DE)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 48 頁

(54)名稱

丙烯酸和以可更新原料為基之吸水聚合物結構及其製備的方法

ACRYLIC AND WATER-ABSORBING POLYMER STRUCTURES BASED UPON RENEWABLE  
RAW MATERIALS AND PROCESS FOR THEIR PREPARATION

(57)摘要

本發明係關於一種製造丙烯酸之方法，其至少包括下列步驟：a.使甘油脫水形成一含丙烯醛之脫水產物；b.使該脫水產物進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；c.令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；d.加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相。本發明亦關於一種藉由丙烯酸之自由基聚合反應製備聚合物之方法，較佳係一種用於製備吸水聚合物之方法、可藉此方法獲得之吸水聚合物、以至少 25 重量%經部分中和之丙烯酸為基質之吸水聚合物、一種複合物、一種用於製造複合物之方法、可藉由此方法獲得之複合物、丙烯酸在製造吸水聚合物結構物方面之用途、一種用於製造丙烯酸之裝置、一種製造丙烯酸之方法及可藉由此方法獲得之丙烯酸。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備丙烯酸之方法、一種藉由丙烯酸之自由基聚合反應製造聚合物之方法，較佳係製備吸水聚合物結構物之方法、可藉由此方法獲得之吸水聚合物、以至少 25 重量%經部分中和之丙烯酸為基質之吸水聚合物、一種複合物、一種製造複合物之方法、可藉由此方法獲得之複合物、丙烯酸在製備吸水聚合物結構物方面之用途，一種用於製備丙烯酸之裝置、一種製備丙烯酸之方法及可藉由此方法獲得之丙烯酸。

### 【先前技術】

對用於製備聚合體化合物之丙烯酸的純度有極高要求。當聚合物係摻入傷口敷料或衛生用品之所謂的超吸收體時，這特別係屬於此情況。這些聚合物可吸收水性液體並因此與其結合形成水凝膠。因此，可將超吸收體特別用於衛生用品如尿布、失禁用品、衛生棉及用於吸收體液之類似用品中。超吸收體、其應用及其製備之綜合概述係由 F.L.Buchholz 及 A.T.Graham(作者)提供於 1998 年紐約之 Wiley-VCH 出版的“現代超吸收體聚合物技術”中。

製造超吸收體聚合物時，一般係使用已藉使丙烯催化氣相氧化成丙烯醛，然後在另一催化氣相氧化中將其轉化成丙烯酸，接著以水吸收氣態反應混合物，蒸餾因此所獲得之丙烯酸水溶液以獲得一粗丙烯酸並藉由蒸餾或結晶進一步純化該粗丙烯酸的方式獲得純丙烯酸形式之丙烯酸。

此製造丙烯酸方法之缺點為兩步驟間所用介於 300 與 450°C 之溫度將導致寡聚物之形成並進一步產生不想要的裂解產物。此造成揮發性比丙烯酸低之化合物或不易與丙烯酸分離但必須自丙烯酸分離出之化合物，如乙酸非所需地大量累積。此通常藉由蒸餾發生之分離對丙烯酸另外造成一熱應力，而有利於丙烯酸二聚物或丙烯酸寡聚物不利地形成。但是，高丙烯酸二聚物或丙烯酸寡聚物含量係不利的，因為這些二聚物或寡聚物係在交聯劑的存在下藉由丙烯酸之自由基聚合反應製造超吸收體期間併入聚合物主鏈中。但是，在發生於聚合反應後之聚合物微粒表面之後處理期間，例如在表面後交聯期間，內聚合二聚物係分解成 $\beta$ -羥基丙酸，其係在後交聯條件下脫水形成丙烯酸。因此，在製造超吸收體所用之丙烯酸中，高丙烯酸二聚物含量導致發生在後交聯期間之聚合物熱處理過程中丙烯酸單體含量增加。

因為超吸收聚合物中可溶部分，特別係丙烯酸單體可引起皮膚刺激性，因此，這些聚合物用於衛生用品中需要含量特別低之可萃取組分。而且，其他化合物，經常為毒性化合物餘留在藉由催化氣相氧化所獲得之丙烯酸中。在這些不純物中係特別包含對整個聚合反應有破壞作用之醛類，結果使聚合物包含相當大量之可溶組分。

依先前方式由丙烯製得之丙烯酸包含顯著量具有雙鍵之酮類，特別係原白頭翁素(PTA)。此化合物可在與皮膚接觸時引起中毒病徵，如(例如)變紅、搔癢或形成水皰。因此，

由皮膚來看，包含大量 PTA 之可溶組分的超吸收體係重要的。此外，如 US-A-2002/0120085 中所述般，PTA 破壞聚合反應。此致使獲得吸收、運送及保留體液之性質較差之超吸收聚合物，因此將此類超吸收體聚合物用於衛生用品如尿布或衛生棉時，穿著者的舒適度變差，例如因洩露而變差。

現代技術中已描述一些方法，藉此可降低藉由丙烯之氣相氧化所獲得之丙烯酸中上述化合物，特別係醛類或 PTA 之含量。

EP-A-0 574 260 建議若有可能，將一丙烯酸用於超吸收體之製造中，其中該丙烯酸係以不超過 1000ppm 之  $\beta$ -羥基丙酸含量為特徵。此一丙烯酸係儘可能在聚合反應前以直接蒸餾慣用丙烯酸的方式獲得。

DE-A-101 38 150 建議令此丙烯酸與醛收集劑接觸以將醛類轉化成高沸點化合物，然後可藉蒸餾方式分離之，而降低丙烯酸中之醛含量。

現代技術中曾提出多種除去 PTA 之方法，如添加亞硝酸鹽、氮氧化物或硝基苯(JP 81-41614)或添加一或多種對-伸苯基二胺(EP-A-567 207)至丙烯酸中。

但是，其中上述用於降低丙烯酸之醛類及酮類含量之方法的缺點係對於丙烯酸之不純物含量未完全已知，為達儘可能完全除去丙烯酸之不純物的目的，必需過量使用這些試劑。另一方面，必須添加對丙烯酸具反應性之試劑。然後，必須再將這些試劑無法轉化的部分除去。無法除去

之試劑係以可溶組分形式包含在由此一丙烯酸獲得之超吸收體中，當將該超吸收體用於衛生用品中時，其與衛生用品穿著者的皮膚接觸。此外，由前技術已知用於自丙烯酸之酮類中除去醛類之方法只有極少數可將這些不純物完全除去。

除了追溯至製造超吸收體所用之丙烯酸中之不純物的缺點外，已知超吸收體亦具有其幾乎不以可更新原料為基質之缺點，除非其至少部分包含天然聚合物，如纖維素。雖然成功地由生物起始物製造許多用於衛生用品，特別係用於拋棄式尿布之組分，但以天然超吸收聚合物，如已交聯衍生澱粉或纖維素取代以已交聯聚丙烯酸酯維基質之超吸收體一般係伴隨吸收劑性質顯著損失。這主要造成將相當多以天然聚合物為基質之吸收劑用於衛生用品中以簡單地達到相同吸收劑性質之必要性。這係不利的，因為使衛生用品變得更龐大且沉重，其明顯限制穿著舒適度並造成較大廢棄物體積，其除了傾倒空間或燃燒支出外亦需要除去廢棄物之較大運送容量。此對以天然聚合物為基質之吸收劑的環境友好性皆具有不利作用。

#### 【發明內容】

本發明目的係克服現代科技產生之缺點。

具體言之，本發明目的係製造可用聚合物，特別係超吸收體，其具有特別低之可萃取、可能有毒之組分含量。

此外，本發明目的係提供具環境友好性並仍具有極佳應用性質之聚合物，特別係超吸收體。具體言之，希望提

供具有較佳環境友好性，同時保有同樣良好之吸收劑性質之超吸收體。

另外，本發明目的係改善包含根據本發明聚合物之其他加工產品，如一般用品，特別係衛生用品之複合物的環境友好性而無這些其他加工產品之所需功能，如吸收劑能力、穿著舒適度及簡單生產性受損。

本發明目的係亦提供一種製備此類聚合物及適合用於其製造之單體之方法，藉以儘可能進行此方法而不需使用反應性化合物以除去製備聚合物所用單體中之不純物。

另外，本發明目的係建議一種用於製造單體及聚合物之方法及裝置，其可以儘可能少之改變支出併入現有工業製造方法及裝置中。

對解決上述目的之貢獻可由一種製備丙烯酸之方法提供，其中該方法至少包括下列步驟：

- a. 使甘油脫水形成一含丙烯醛之脫水產物；
- b. 使該脫水產物進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；
- c. 令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；
- d. 加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相。

對解決上述目的之另一貢獻係由一種藉由丙烯酸之自由基聚合反應製備聚合物之方法提供，其中該方法至少包括下列步驟：

- A. 使甘油脫水形成一含丙烯醛之脫水產物；

- B. 使該脫水產物進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；
- C. 令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；
- D. 加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相；
- E. 使該單體相進行聚合反應。

根據本發明方法之一方面，甘油較佳係由脂肪皂化所獲得。這些脂肪可為動物脂肪以及植物脂肪。動物脂肪係特別由動物加工所獲得。植物脂肪係由油性蔬果如油菜、大豆、芝麻、橄欖及向日葵籽進行油萃取而大量獲得。其中，如由 WO-A-2004/029016 已知，大量甘油特別係藉由油菜籽油製造所謂“生物柴油”而產生的。根據本發明方法，甘油因此較佳係在由天然原料製造液體燃料時產生。此係特別交給位於油碾磨機後之皂化裝置進行。

根據本發明方法之一方面，脫水較佳係至少部分發生在液相中。特佳係以水性系統作為液相。若脫水應至少部分或完全在液相中進行，特別係此為水相時，此則具有可於水相中達到高甘油濃度、高丙烯醛濃度之優點。這些具有高丙烯醛濃度之水相可直接用於氣相氧化之下一階段。為了保護氧化觸媒防止炭化，較佳係在脫水與氧化之間提供一分離單元。在此分離單元中導入不同於丙烯醛之伴生材料及丙烯醛以進行氣相氧化。依此方式可獲得明顯較長之觸媒壽命。液相脫水之另一項優點為可以液相達到清洗作用，藉此可明顯降低塗層形成於固態觸媒上，使觸媒運

轉時間增加並因此降低對觸媒再生之需求。液相脫水之另一項優點為其可在相對適中之溫度下，160至270°C之範圍內，較佳係在180至260°C範圍內，更佳係在215至245°C之範圍內進行。這些溫度範圍明顯低於甘油約290°C之分解及沸騰溫度，而使廢油池及裂解產物以及其他不純物降低，這些對氣相氧化之操作時間有不利作用。但是，根據本發明方法之另一具體表現所提供之脫水係在接近甘油分解點下進行以增加產率。在此具體表現中，溫度係在170至290°C之範圍內，較佳係在190至289°C之範圍內，更佳係在225至288°C之範圍內。液相脫水較佳係以循環操作模式進行，其中在固態觸媒的情況下，含甘油之液相係在加壓系統中藉由泵浦引導通過觸媒上。藉由液體催化或均相催化，循環引導反應器之至少一分流。較佳係在反應器入口，將已轉化甘油、消耗觸媒及視需要除去之水加入循環期間已餵回反應器之分流中。該分流應獲自酸性均相催化脫水，該分流較佳係已經至少部分中和。藉此方法可抑制或甚至完全防止分流中因反應而形成副產物。另外較佳係用盡源自分流沸點比丙烯醛高，以高沸點為特徵之材料。此可(例如)藉由包含隔膜之分離單元發生，其中該隔膜較佳係半滲透的。依此方式，除了高選擇性外，還可以溫和方式獲得較高更換率及明顯較少之副產物。

根據本發明方法之另一具體表現，脫水較佳係至少部分亦或完全發生在氣相中。已證明氣相脫水係特別適用於由脂肪之皂化及生物柴油之製造轉化甘油。此甘油一般具

有高鹽量，其可藉由氣相脫水之蒸發步驟成功地分離。就如液相脫水般，氣相脫水亦較佳係在水的存在下發生。

因此，根據本發明方法中，較佳係將甘油用於水相中。在液相脫水的情況下，此液體甘油相的含水量一般係在 0 至 97 重量%範圍內，例如 0 至 30 重量%，較佳係在 60 至 95 重量%範圍內，特佳係在 70 至 90 重量%範圍內，但亦相信可具較低含水量，例如，含水量在 0 至 20 重量%之範圍內及從 0 至 10 重量%之水，其分別係以水相計。在氣相脫水的情況下，此水性甘油相的含水量一般係在 0 至 97 重量%範圍內，較佳係在 60 至 95 重量%範圍內，更佳係在 70 至 90 重量%範圍內，其分別係以水性甘油相計，而在此使用較小水量，例如，含水量範圍在 0 至 20 重量%或從 0 至 10 重量%亦是特別有利的。甘油相之另一主要組分為甘油。氣相脫水之其他優點為達定量產率之高更換率，同時具有高空間-時間-產率。

根據本發明方法之另一具體表現，較佳係將氣相脫水與液相脫水彼此結合。根據本發明方法之一型態，先將甘油導入氣相脫水中，然後導入液相脫水或約其他方式。第一次所提順序的優點為源自脂肪的皂化含有大量鹽量之甘油可先藉氣相脫水中之蒸發而無摻雜這些鹽量，以然後在液相脫水中藉由循環方式進一步轉化以達高產率及選擇性和極少副產物。

根據本發明方法之另一具體表現，將脫水觸媒用於方法中。脫水觸媒可為酸性觸媒以及鹼性觸媒。特佳係酸性

觸媒，因為其形成寡聚物之傾向低。可使用均相以及異相觸媒形式之脫水觸媒。若脫水觸媒係以異相觸媒形式存在，則脫水觸媒較佳係與載體 x 接觸。作為載體 x 者係考慮所有熟諳此技者認為明顯適合之固體。在此內文中，該固體較佳係具有適合用於良好黏接及吸收脫氫觸媒之孔洞體積。另外，根據 DIN 66133 之總孔洞體積較佳係在 0.01 至 3 毫升/克範圍內，特佳係在 0.1 至 1.5 毫升/克範圍內。另外，適合作為載體 x 之固體較佳具有根據 DIN 66131 之 BET 試驗在 0.001 至 1000 平方米/克範圍內，較佳係在 0.005 至 450 平方米/克範圍內，更佳係在 0.01 至 300 平方米/克範圍內之表面積。可使用平均粒徑在 0.1 至 40 釐米範圍內，較佳係在 1 至 10 釐米範圍內，更佳係在 1.5 至 5 釐米範圍內之龐大物品作為脫水觸媒之載體。脫水反應器壁亦可作為載體。此外，載體本身可為酸性或鹼性或將酸性或鹼性脫水觸媒塗佈在惰性載體上。塗布技術特別係可引用浸入或浸漬或摻入載體基質中等方式。

亦具有脫水觸媒性質之特別適合作為載體 x 者為天然或合成矽酸鹽材料，特別係如絲光沸石、蒙特石、酸性沸石、支撐單、二或多元無機酸，特別係磷酸之載體材料或無機酸之酸性鹽，如氧化材料或矽酸鹽材料，例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、氧化物及混合氧化物，如(例如)異多元酸之  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Cu-Al}$  混合氧化物。

根據本發明具體表現，載體 x 至少部分係由氧化化合物所組成。此類氧化化合物應具有元素 Si、Ti、Zr、Al、P

中至少一者或其至少兩者之組合物。此類載體亦可經由其酸性或鹼性性質作為脫水觸媒。用作載體 x 及脫水觸媒之較佳類型之化合物係包括矽-鋁-磷氧化物。用作脫水觸媒及載體 x 及之較佳鹼性材料包括鹼金屬、鹼土金屬、鋁、銅系元素或其至少兩者呈氧化形式之組合物。此類氧化或鹼性脫水觸媒係由 Degussa AG 及 Südchemie AG 商業獲得。離子交換劑代表另一類。這些亦可以鹼性及酸性形式存在。

作為均相脫水觸媒者係特別考慮無機酸，較佳係含磷酸，更佳係磷酸。這些無機酸可藉浸入或浸漬方式固定在載體 x 上。

已證明異相觸媒之使用係特別成功的，特別係用於氣相脫水上。但是，均相及異相脫水觸媒皆可用於液相脫水中。

在本發明方法之另一具體表現中，脫水觸媒較佳係一無機酸。據了解術語酸性在此文材料中係根據 Brönsted 定義表現。考慮所有熟諳此技者已知並明顯適合的酸。所提者中較佳係含 S 酸及含 P 酸，其中以含 P 酸為佳。關於異相脫水，另外較佳係此脫水觸媒以溶液形式存在，其亦以均相為特徵。此溶液較佳係用於脫水之水性含甘油相。這些均相觸媒之用量係在 0.0001 至 20 重量%範圍內，較佳係在 0.001 至 15 重量%範圍內，更佳係在 0.01 至 10 重量%範圍內，其分別係以欲脫水相計。

另外，本發明方法中較佳係使用  $H_0$  值在 +1 至 -10 範圍內，較佳係在 +2 至 -8.2 範圍內之脫水觸媒，更佳係將  $H_0$  值

在+2至-3範圍內之脫水觸媒用於液相脫水中，將 $H_0$ 值在-3至-8.2範圍內之脫水觸媒用於氣相脫水中。 $H_0$ 值相當於根據Hammett之酸度函數並可由所謂胺滴定及指示劑的使用或由氣態鹼之吸收決定-參見”表面科學及催化之研究”，第51卷,1989:”新穎固態酸及鹼、其催化性質”,K. Tannabe等人。由甘油製造丙烯醛之其他細節亦可在DE 42 38 493 C1中找到。

根據本發明方法之另一具體表現，在根據本發明方法之步驟 b)中，氣相氧化係發生在一或多種氧化觸媒的存在下，其中該氧化觸媒包含呈元素或呈化學鍵結形式或兩者之過渡金屬。氧化觸媒較佳係包含元素鉬、鎢、釩中至少一者或呈至少部分氧化形式之其至少兩種之組合物。較佳係將此類氧化觸媒用作異相觸媒與載體 y 接觸。然後較佳係將氧化觸媒摻入此載體 y 中。原則上考慮以有關載體 x 所提之化合物作為適合載體 y，特佳係以矽氧化物或鋁氧化物或鋁-矽氧化物為基質之載體。此類氧化觸媒係廣泛描述於文獻中。在此係參考(例如)DE-A-26 26 887、EP-A-0 534 294及US-A-2002/0198406。此類用於將丙烯醛轉化成丙烯酸之氧化觸媒係可商業獲得的，例如由Nippon Kayaku KK及由Degussa AG商業獲得。

根據本發明方法中另外較佳係將脫水產物，視需要以水相形式導入氣相氧化中。在此脫水產物較佳係包含至少10重量%，較佳係至少20重量%，更佳係至少40重量%丙烯醛。含水量應在0.001至50重量%範圍內，較佳係在0.1

至 50 重量%範圍內，特佳係在 10 至 40 重量%範圍內，更佳係在 12 至 20 重量%範圍內，其中這些及更高重量%係分別以供給入氣相氧化之相計。

根據本發明方法之另一具體表現提供將甘油以水性甘油相形式導入脫水區中，其中該水性甘油相的甘油濃度係在 0.1 至 90 重量%範圍內，較佳係在 1 至 80 重量%範圍內，特佳係在 2 至 50 重量%範圍內，其分別係以水相甘油相計。此脫水區包含流體相及氣相，其中流體相之甘油濃度係大於氣相中者且氣體相之丙烯醛濃度係大於流體相中者。流體相之甘油濃度較佳係比氣相中者大至少 1.1 倍，較佳係至少 2 倍，特佳係至少 5 倍。另外較佳為氣相之丙烯醛濃度係大於液相中者至少 1.1 倍，較佳係至少 2 倍，特佳係至少 5 倍。在此具體表現中，另外較佳係將氣相中所含之丙烯醛自脫水區中除去，其中較佳係將脫水區設計成壓力反應器。關於此具體表現，另外較佳係比氣相更多之甘油在流體相中脫水成丙烯醛。在流體相中所發生之甘油脫水成丙烯醛係比氣相中所發生者多 1.1 倍，較佳係至少 2 倍，更佳係至少 5 倍，在此具體表現中，另外較佳係將流體相中所形成之丙烯醛轉移至氣相。在此具體表現中，另外較佳係流體相所佔據之脫水區體積大於氣相所佔據之體積。流體相所佔據之脫水區體積較佳係比氣相所佔據體積大 1.1 倍，較佳係至少 2 倍，特佳係至少 5 倍。在此所用倍數可(例如)以相平衡之研究為基礎而測得。

此根據本發明方法用於製造丙烯酸之具體表現較佳係

包括下列程序步驟：

- a. 藉由液相脫水並將至少部分丙烯醛水溶液轉移至氣相中的方式，將呈甘油水溶液形式之甘油脫水成一呈丙烯醛水溶液形式之含丙烯醛脫水產物，其中氣相中丙烯醛與甘油之重量比係比丙烯醛水溶液中丙烯醛與甘油之重量比大至少 2 倍，較佳係至少 4 倍，特佳係至少 10 倍，最佳係至少 100 倍；
- b. 丙烯醛在氣相中進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；
- c. 令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；
- d. 加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相。

因此，在此根據本發明方法之特定具體表現中，用於製造聚合物之方法係包括下列程序步驟：

- A. 藉由液相脫水並將至少部分丙烯醛水溶液轉移至氣相中的方式，將呈甘油水溶液形式之甘油脫水成一呈丙烯醛水溶液形式之含丙烯醛脫水產物，其中氣相中丙烯醛與甘油之重量係比丙烯醛水溶液中丙烯醛與甘油之重量比大至少 2 倍，較佳係至少 4 倍，特佳係至少 10 倍，最佳係至少 100 倍；
- B. 丙烯醛在氣相中進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；

- C. 令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；
- D. 加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相；
- E. 聚合該單體相。

氣相氧化較佳係在 200 至 400°C 之溫度範圍內，較佳係在 250 至 350°C 之範圍內，更佳係在 280 至 340°C 之範圍內進行。

根據本發明方法中，另外較佳係單體氣體含量在 5 至 50 重量%範圍內，較佳係在 10 至 40 重量%範圍內，更佳係在 15 至 30 重量%範圍內之丙烯酸，其分別係以單體氣體計。

在根據本發明方法之另一具體表現中，較佳係使用水或沸點在 50 至 250°C 範圍內，較佳係在 70 至 180°C 範圍內，更佳係在 105 至 150°C 範圍內之有機化合物或水與此有機化合物作為程序步驟 c) 之抑制劑。特別考慮以芳族化合物，更佳係烷基化芳族化合物用作此類有機化合物。一般係令抑制劑與單體氣體在適合塔中，較佳係以逆流流動方式接觸。對於抑制劑至少包含 50 重量%，較佳係至少包含 70 重量%水的情況，含有丙烯酸之水性抑制劑較佳係在另一步驟中以分離劑進行加工，其中該分離劑較佳係不極易溶於水。令富含最多丙烯酸之相進行蒸餾或結晶或兩者，較佳係先進行結晶。結晶可以層式結晶及懸浮液結晶方式進行。適合的層式結晶裝置可由 Sulzer AG 商業獲得。適合的懸浮液結晶方法一般係使用晶體產生器，接著使用清洗

塔。此類裝置及方法可由 Niro Prozesstechnologie B.V. 商業獲得。特別考慮以芳族化合物，更佳係烷基芳族化合物，更佳係甲苯作為萃取/分離劑。若應使用有機化合物作為分離劑，可同樣地令此含有丙烯酸之有機化合物進行蒸餾及結晶或其兩者之組合。適合用於此之結晶作用係揭示於 EP-A-1 015 410 中。

根據本發明方法中，另外較佳係抑制相含量在 30 至 90 重量%範圍內，較佳係在 35 至 85 重量%範圍內，更佳係在 45 至 75 重量%範圍內之丙烯酸，其分別係以單體相計。

在根據本發明方法之另一具體表現中，抑制相之加工較佳係發生在低於丙烯酸沸點之溫度下。因此，適合的方法係已藉對應冷抑制劑之使用令抑制相具有低於 40°C 之溫度。然後將此經控溫之抑制相導入萃取或結晶或兩者以進行加工，其中溫度較佳係在 -40 至 40°C 之範圍內，較佳係在 -20 至 39°C 之範圍內，特佳係在 -10 至 35°C 之範圍內。

根據本發明方法之另一方面，較佳係單體相含量在 99 至 99.98 重量%範圍內之丙烯酸，其分別係以單體相計。單體相中該等丙烯酸含量係特別出現在藉由蒸餾進行加工時。在藉由萃取及結晶進行加工的情況下，以單體相計，丙烯酸較佳係以 30 至 70 重量%之量，較佳係以範圍在 40 至 60 重量%間之量，更佳係以範圍在 45 至 65 重量%間之量與水和量低於 0.02 重量%不同於水及丙烯酸之不純物一起存在於單體相中。此水性單體相具有可用於單體相之水

性聚合反應中而不需其他稀釋步驟之優點，而稀釋步驟係高度濃縮之單體相所需要的。

另外，本發明係關於一種用於製造丙烯酸之裝置，其包含下列以流體輸送方式彼此連接之組件：

- 1a. 脫水反應器；
- 2a. 氣相氧化反應器；
- 3a. 抑制單元；
- 4a. 加工單元。

另外，本發明係關於一種製造聚合物之裝置，其首先包含上列以流體輸送方式彼此連接之組件 1a.至 4a.以及聚合單元 5b.。

據了解流體輸送係藉由管線系統或其他運送氣體及液體之可能方法，如槽車連接個別組件或其組件。

本發明裝置中，較佳係脫水反應器包含適合用於接收甘油之化合物貯槽，後接一設計用於接受觸媒之反應區，接著後接一以管線連接氣相氧化反應器之抑制器。這些組件係由化學工業界所用常見材料形成，其在反應條件下係呈惰性，如不銹鋼或玻璃。對於反應區接收觸媒之龐大材料的情況，其係包含適當容器。在另一設計中，反應區亦可包含用作觸媒之壁。抑制器係設計成可導入水或高沸點有機溶劑之塔。

根據本發明裝置之另一方面包含一位於化合物貯槽後及反應區前之蒸發器。這些具體表現係特別適合用於氣相脫水。對於使用源自脂肪酸皂化之含高鹽量之甘油的情

況，該蒸發器較佳係包含一鹽分離器。若脫水係發生在液相中並應根據本發明方法之上述特定具體表現在程序步驟 a' 中蒸發丙烯醛，根據本發明裝置係另外包含一蒸發裝置 1a' 排列在脫水反應器 1a 與氣相氧化反應器 2a 之間，其係以將蒸發裝置 2a' 所獲得之蒸氣相餵入氣相氧化反應器 2a 的方式連接至氣相氧化反應器 2a。

根據本發明裝置之另一具體表現，反應區較佳係包含一引入抑制器之下方產物出口。已證明此構造本身特別可用於液相脫水中。根據本發明裝置之另一設計，反應區較佳係在循環中以將試劑及反應產物導入循環內的方式整合。

考慮以所有熟諳此技者已知並適合用於根據本發明方法之反應器作為氣相氧化反應器，其可藉由氣相氧化將丙烯醛轉化成丙烯酸。在此內文中，較佳者為管束型反應器或板式反應器，其係藉由冷卻劑，較佳係以鹽熔化物冷卻。這些管束型或板式反應器可在塗有冷卻劑之面上容納適合觸媒。一方面，此可以大量粉末形式存在，另一方面，該等管或板之表面可塗有觸媒。

所用抑制單元同樣較佳係這些先前大規模氣相氧化丙烯醛成丙烯酸中已知之類型。此類抑制單元係呈塔或塔槽狀並如反應器般，可商業購得，例如由 Degendorf Werft GmbH 購得。同樣考慮以熟諳此技者由氣相氧化丙烯酸以大規模合成丙烯酸之已知之所有蒸餾及結晶以及萃取裝置作為加工單元。

適合用於程序步驟 E 以聚合單體相之聚合單元一方面係不連續操作之攪拌容器，另一方面則為連續操作系統，如塊狀聚合裝置、擠壓器及類似裝置。搗碎及乾燥係位於這些聚合反應器之後。此外，可令因此所獲得之超吸收體前驅物進行表面交聯或後交聯。更多有關此之細節係在先前所提 Graham 及 Buchholz 之研究中找到。若聚合物係已交聯且部分中和之聚丙烯酸酯，有關實際程序係參考 1998 年紐約 Wiley-VCH 所出版 F.L.Buchholz 及 A.T.Graham(作者)之“現代超吸收體聚合物技術”的第 3 章(第 69 頁及其後數頁)，其形成本揭示內容一部分。

另外，根據本發明用於製造丙烯酸之方法或根據本發明用於製造聚合物之方法較佳係利用描述於上並更嚴密地說明於圖式中之裝置進行。

依此方式，吸水聚合物結構物係特別可以適合的超吸收體形式獲得。

對解決上述目的之貢獻亦可藉由吸水聚合物結構物完成，其中該吸水聚合物結構物係以至少 25 重量%，較佳係至少 50 重量%，更佳係至少 75 重量%，最佳係至少 95 重量%之丙烯酸為基質，其中至少 80 重量%，較佳係至少 90 重量%，最佳係至少 95 重量%用於製造吸水聚合物結構物之丙烯酸單體係已藉一由非石化、可更新有機材料開始之合成方法獲得。這些非石化、可更新有機材料特別係並非由石油或煤或褐煤以及天然氣產生之材料。這些非石化、可更新有機材料而是農業及林業之產物，特別係源自甘油

及脂肪酸之脂肪和油。

較佳係這些吸水聚合物結構物可藉一種包括下列程序步驟之方法獲得：

- i) 丙烯酸在交聯劑的存在下進行聚合反應以形成聚合物凝膠；
- ii) 視需要搗碎聚合物凝膠；
- iii) 乾燥視需要搗碎之聚合物凝膠以獲得吸水聚合物結構物並
- iv) 視需要使吸水聚合物結構物進行表面後處理。

根據本發明吸水聚合物結構物之特定具體表現，這些係以至少 25 重量%，較佳係至少 35 重量%，最佳係至少 45 重量%之天然、可生物降解聚合物為基質，較佳係以碳水化合物如纖維素或澱粉為基質。

根據本發明之較佳聚合物結構物係纖維、發泡物或微粒，其中以纖維及微粒為佳，特佳係微粒。

根據本發明之較佳聚合物纖維係按尺寸切割的，因此可將其摻入或作為織物之線紗，亦可將其直接摻入織物中。根據本發明，較佳為聚合物纖維的長度係在 1 至 500 釐米，較佳係 2 至 500 釐米，特佳係 5 至 100 釐米範圍內且其直徑係在 1 至 200 丹尼(denier)，較佳係 3 至 100 丹尼，特佳係 5 至 60 丹尼範圍內。

根據本發明之較佳聚合物微粒係按尺寸切割的，因此其根據 ERT 420.2-02 之平均粒徑係在 10 至 3000 微米，較佳係 20 至 2000 微米，特佳係 150 至 850 微米範圍內。另

外較佳係粒徑在 300 至 600 微米範圍內之微粒比例為至少 50 重量%，特佳係至少 75 重量%。

根據本發明，另外較佳係吸水聚合物結構物具有下列性質中至少一者，較佳係全部：

- 根據 ERT 441.2-02(ERT=Edana 所建議之試驗方法) 所測得之 CRC 值(CRC=離心保留容積)為至少 20 克/克，較佳係至少 25 克/克，最佳係至少 30 克/克；
- 根據 ERT 442.2-02 所測得在 20 克/平方厘米之壓力下之吸收為至少 15 克/克，較佳係至少 17.5 克/克，最佳係至少 20 克/克。

CRC 值及在壓力下之吸收值一般係不高於 150 克/克。

對解決上述目的之另一項貢獻亦可以吸水聚合物結構物完成，其特徵在於下列性質：

- (β1) 該聚合物結構物係以至少 25 重量%，較佳係至少 50 重量%，更佳係至少 75 重量%，最佳係至少 95 重量%之丙烯酸為基質，其中至少 80 重量%，較佳係至少 90 重量%，最佳係至少 95 重量%用於製造吸水聚合物結構物之丙烯酸單體已藉一由非石化、可更新有機材料開始之非合成方法獲得，
- (β2) 該聚合物結構物根據指導方針 67/548/EWG 中附錄 V 之經改良 Strum 試驗在 28 天後所測得之生物可降解性為至少 25 重量%，較佳係至少 35 重量%，最佳係至少 45 重量%，因此其值一般不超

過至多為 95 重量%之上限；

(β3) 該聚合物結構物根據 ERT 441.2-02 所測得之 CRC 值為至少 20 克/克，較佳係至少 25 克/克，最佳係至少 29 克/克，因此 CRC 值一般不超過 60 重量%之上限。

在前段所述之聚合物結構物之另一方面中，該聚合物結構物至少具有性質 β1 及 β2。在此文中所提供該聚合物結構物之所有進一步發展亦可有效地用於此段之聚合物結構物中。

對解決上述目的之另一項貢獻亦可以吸水聚合物結構物完成，其中該吸水聚合物結構物係以至少 10 重量%，較佳係至少 25 重量%，特佳係至少 50 重量%，更佳係至少 75 重量%，更佳係至少 80 重量%之丙烯酸為基質(以該吸水聚合物結構物計)且其特徵在於下列性質：

(ε1) 該聚合物結構物之可維持性因子係至少 10，較佳係至少 20，特佳係至少 50，更佳係至少 75，更佳係至少 85，極佳係至少 95；

(ε2) 該聚合物結構物根據指導方針 67/548/EWG 中附錄 V 之經改良 Strum 試驗在 28 天後所測得之生物可降解性為至少 25 重量%，較佳係至少 35 重量%，最佳係至少 45 重量%，因此其值一般不超過至多為 75 至 95 重量%之上限；

(ε3) 該聚合物結構物根據 ERT 441.2-02 所測得之 CRC 值為至少 20 克/克，較佳係至少 25 克/克，最佳

係至少 29 克/克，因此 CRC 值一般不超過 60 重量%之上限。

在前節所述聚合物結構物之另一具體表現中，此聚合物結構物至少具有性質  $\varepsilon_1$  及  $\varepsilon_2$ 。在此文中所提供該聚合物結構物之所有進一步發展亦可有效地用於此段之聚合物結構物中。

在某些情況下，亦可低於上述上限高達 10%或高達 20%。前兩節所述之聚合物結構物較佳係這些除了丙烯酸之外還以二-或多-糖為基質者。這些二-或多-糖較佳係以聚合物結構物之另一組分的形式存在，其存在量係至少 1 重量%，較佳係至少 5 重量%，更佳係至少 15 重量%，因此該吸水聚合物結構物之組分重量%總和為 100 重量%，以該聚合物結構物計。這些類型之糖中較佳者為多鏈糖，其藉由凝膠滲透色層分析法及光散射方式所測得之數目平均分子量較佳係在 10,000 至 1,000,000 克/莫耳範圍內，更佳係在 50,000 至 500,000 克/莫耳範圍內。這些糖較佳係由直鏈及無分枝之鏈組成。將所有熟諳此技者已知並明顯適合之糖化合物視為此類型之糖。因此可能提及(例如)纖維素及澱粉，其中以一或至少兩種不同之澱粉為佳。在澱粉中，以含有澱粉酶之澱粉為佳。該澱粉酶含量較佳係在 10 至 80 重量%之範圍內，特佳係在 20 至 70 重量%之範圍內，以澱粉計。另外較佳係該二-或多-糖具有一使至少 50 重量%，較佳係至少 70 重量%，更佳係至少 85 重量%之顆粒小於 50 微米之粒徑。該粒徑係由篩網分析方式測得。此類產物係(例

如)可以商標名 Eurylon®7 或 Foralys®380 由法國 Roquette 公司購得。

此類吸水聚合物結構物係可製得的且較佳係因此可藉下列步驟獲得

- 提供一已表面交聯之吸水聚合物；
- 將該已表面交聯之吸水聚合物與二-或多-糖混合。

在此，吸水聚合物較佳係以至少 50 重量%，較佳係至少 80 重量%，更佳係至少 95 重量%之丙烯酸為基質，其中該丙烯酸係源自本發明脫水方法以部分中和地與交聯劑用於聚合反應中。

可持續性因子提供以非石化、可更新有機材料為基質之材料的聚合物結構物比例。可持續性因子為 100 意味聚合物結構物完全以非石化、可更新有機材料為基質。

對解決上述目的之另一項貢獻係由一複合物提供，其中該複合物包含根據本發明吸水聚合物結構物或可藉由上述合成方法獲得之丙烯酸在交聯劑的存在下進行自由基聚合反應所獲得之吸水聚合物結構物。根據本發明聚合物結構物及基材較佳係堅固地結合在一起。較佳係以聚合物製成之薄板，如(例如)由聚乙烯、聚丙烯或聚醯胺製成之薄板、金屬、非編織物、軟羽、組織、編織物、天然或合成纖維或其他發泡物作為基材。此外，根據本發明，該等聚合物結構物較佳係以至少 50 重量%，較佳係至少 70 重量%，更佳係至少 90 重量%之量包含在複合物中，以聚合物結構物與基材之總重量計。

在根據本發明複合物之特佳具體表現中，該複合物係薄板狀複合物，如 WO-A-02/056812 中所述之“吸收劑材料”。將 WO-A-02/056812 之揭示內容，特別係關於複合物之精確構造、其每單位面積組分之質量以及其厚度之內容以引用方式導入本文中並代表本發明揭示內容之一部分。

對解決上述目的之另一項貢獻係以一種製造複合物之方法提供，藉此使根據本發明吸水聚合物結構物或可藉由上述合成方法獲得之丙烯酸在交聯劑的存在下進行自由基聚合反應所獲得之吸水聚合物結構物及基材和視需要選用之添加劑彼此接觸。較佳係使用這些已在根據本發明複合物相關處提及之基材作為基材。

對解決上述目的之貢獻亦可以可由上述方法獲得之複合物提供。

對解決上述目的之另一項貢獻係由包含根據本發明吸水聚合物結構物或根據本發明複合物之化學產物實現。較佳化學產物特別係發泡物、模塑體、纖維、薄板、薄膜、索、密封材料、吸收液體衛生用品，特別係尿布及衛生棉、植物及菌類生長調節劑或植物保護劑之載體、建築材料之添加劑、包裝材料或土壤添加劑。較佳化學產物係包含上層、下層及排列在上層與下層間之中間層的衛生用品，其包含根據本發明吸水聚合物結構物。

另外，本發明係關於一種製造丙烯醛之方法，其特徵在於在此所述用於使甘油脫水形成含丙烯醛之脫水產物之方法及在此所述此脫水之較佳具體表現。

本發明另外關於以可根據本發明方法獲得之丙烯酸或其衍生物或鹽類為基質之纖維、薄板、黏著劑、化妝品、模塑材料、紡織品及皮革添加劑、絮凝劑、塗料或清漆。特別考慮以丙烯酸之酯類，較佳係其烷基酯，更佳係其 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基酯，更佳係其 C<sub>2</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷基酯，極佳係其 C<sub>3</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基酯作為丙烯酸之衍生物。可能提及以丙烯酸之鹼金屬或鹼土金屬以及銨鹽作為鹽類。

本發明另外關於已藉由根據本發明方法獲得之丙烯酸或其衍生物或鹽在纖維、薄板、黏著劑、化妝品、模塑材料、紡織品及皮革添加劑、絮凝劑、塗料或清漆方面之用途。

#### 【實施方式】

現在藉由非限定圖式及實例方式更嚴密地說明本發明。

圖 1 中，先將油或脂肪導入一皂化器 1 中並於其中以鹼或鹼金屬醇鹽進行鹼皂化。然後將皂化器中藉由一般已知純化步驟如鹽析及蒸餾產生之甘油導入具有脫水反應器 2 之脫水單元中(以由甘油產生丙烯醛)。然後於下一步驟中將因此產生之丙烯醛導入氣相反應反應器 3 中並於其中藉由氣相氧化反應轉化成丙烯酸。氣相反應反應器 3 後係連接抑制單元 4 並於其中使源自氣相反應反應器 3 之含丙烯酸氣體藉由與抑制劑接觸而帶入液相中。將抑制單元與丙烯酸之液體混合物導入抑制單元 4 後之加工單元 5 中。於該處，藉由結晶或蒸餾，或藉由這兩步驟之組合，或藉

由萃取或萃取與結晶之組合或萃取與蒸餾之組合或萃取-蒸餾與蒸餾之組合，將丙烯酸純化成純丙烯酸(至少 99.98% 丙烯酸)，該丙烯酸本身係以純丙烯酸或以水相形式存在。然後將因此獲得之丙烯酸導入聚合單元 6 中。聚合單元 6 中所獲得之聚合物可根據其後用途進行加工。另一加工單元，例如尿布機或製造黏接及纏繞材料之機器可接在聚合單元 6 之後。

圖 2 顯示一氣相脫水單元，其中化合物貯槽 7 係連接蒸發器 12。蒸發器 12 上游係連接反應區 9。可加壓反應區 9 係包含觸媒 8。蒸發器 12 及反應區 9 皆包含加熱元件 21，藉其可達到甘油蒸發及脫水所需之溫度。反應區 9 係經由下方出口 13 連接抑制器 10。抑制器 10 之上方區除了下方產物出口 13 外，還容納抑制液體進料 16。副產物吸收貯槽 17 係排列在抑制器 10 之下方區中，其可藉由出口閥 19 排空。抑制器 10 之上方區另外容納出口線 11，其將含丙烯醛脫水產物導入氣相反應反應器 3 中。抑制單元 4 係置於這些裝置之後。

圖 3 顯示一液相脫水裝置，其中甘油係置於化合物貯槽 7 中，而化合物貯槽 7 係與可加壓反應區 9 之上方區相連，因此其包含觸媒 8。反應區 9 係藉由加熱單元 21 控溫。緩衝液貯槽 18 係排列在反應區 9 之下方區中，其藉由泵浦與反應區形成一循環並藉此將已位於反應區 9 中及緩衝液貯槽中之甘油及丙烯醛導入循環中。連往抑制器 10 之輸送線係位於反應區 9 之上方區中，其係與抑制液體進料

16 一起導入抑制器 10 之上方區中。而且，連往後接抑制單元 4 之氣相反應反應器 3 之出口線 11 係位於抑制器 10 之上方區中。在反應區 9 之下方區中，裝有出口閥 19 之副產物吸收貯槽 17 有一開口。

在圖 4 中，將源自氣相反應反應器 3 之氣體導入抑制單元 4 中並於其中令其與水接觸並被吸收，藉此獲得一丙烯酸水溶液以作為吸收液體，其中同樣包含一部分由先前合成步驟產生之副產物。經由進料線 22 將此丙烯酸水溶液導入萃取單元 23 中。最晚在萃取單元 23 中，使丙烯酸溶液與作為分離劑之甲苯(TM)接觸。在萃取單元 23 中小心混合後，發生相分離而形成一實質上以水為基質之上層相及一實質上以作為分離劑之甲苯為基質之下層相。實質上以分離劑為基質之相係經由進料線 24 導入結晶器 25 中，其較佳係一刮擦冷卻器。然後藉由懸浮液導管 26 將包含在結晶器 25 中之晶體懸浮液導入清洗塔 27 中並於其中進行丙烯酸晶體之分離，在此過程中保留含有分離劑之母液。分離丙烯酸晶體後，清洗塔 27 中所獲得之母液較佳係經由母液導管 28 至少部分導回萃取單元 23 中。另外較佳係實質上以萃取單元 23 中所含之水為基質之上層相經由抑制導管 29 導回抑制單元 4 中。在根據本發明方法及根據本發明裝置之較佳設計中，仍包含在組合物中之丙烯酸可利用另一純化裝置 30 藉由結晶與抑制導管 29 中所引導之組合物分離，其中該純化裝置 30 為(例如)懸浮液結晶裝置或層式結晶器。此外，在根據本發明方法及根據本

發明裝置之另一具體表現中，較佳係在將母液導管中所引導之組合物(結晶期間所分離之母液)導回前，藉由分離單元 31 將其與其他不純物分離。此分離單元同樣較佳係一懸浮液結晶裝置或層式結晶器或為過濾器。

圖 5 係概要顯示視需要在預混合器 32 中經由管線 A 至 C 混合水、甘油及目前需要的觸媒，例如無機酸如磷酸並將其導至形成如不銹鋼加壓反應器之脫水反應器 2 中。在此甘油脫水成丙烯酸係在液相中發生。利用可溶並因此可均勻分散之觸媒，如無機酸時，較佳係藉由主要呈溶液形式之鹼如 NaOH 經由管線 D 的添加至少部分中和此酸。此方法對預防其他可導致非所需副產物之反應係有貢獻的。此係後接蒸餾裝置 33，其上部係包含揮發區 34，而下部包含高沸點物之區域 35，因此源自脫水之含丙烯醛相係導入兩區 34 與 35 之間。在揮發區 34 中，沸點比丙烯醛低之組分將由出口線 E 導出並將仍保留之丙烯醛及高沸點組分導至迴流。在代表蒸餾器底部之高沸點物之區域 35 中濃縮高溫溶劑。在此較佳係循環導入底部產物。沸點比丙烯醛高之組分係自高溫溶劑區排出並經由高溫溶劑泵浦導入高沸點物之分離器 37 中。高溫溶劑分離器較佳係裝有一隔膜。通過高沸點物之分離器 37 之後，將主要包含水及甘油且無高溫溶劑摻雜之混合物導回預混合器 32 中並因此可再次進行脫水。依此方式，可藉循環路徑達到使甘油有效脫水成丙烯酸的目的，其中將自蒸餾器 33 以足以長期操作氣相氧化之純度獲得之丙烯醛導入氣相反應反

應器 3 中以與經由進料線 F 導入之空氣進行氧化形成丙烯醛並經由出口線 G 將其導離。

### 實例

#### 實例 1：氣相脫水

在圖 2 所繪之氣相脫水裝置中(虛線內所涵蓋部分)，觸媒係由反應器區 9 提供，而觸媒係由 100 重量份數直徑為 3 釐米之 Rosenthal 球( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )與 25 重量份數之 20 重量%磷酸混合 1 小時，然後在  $80^\circ\text{C}$  下藉由旋轉蒸發與過量水分離而獲得( $H_0$  值係介於 -5.6 與 -3 間)。將於蒸發器中  $295^\circ\text{C}$  下蒸發之甘油在  $270^\circ\text{C}$  溫度下以 20 重量%溶液形式 40 毫升/小時之泵浦流速送過反應區中鋼管內 100 毫升之觸媒中。令含丙烯醛之反應混合物與作為抑制劑之水在抑制器中接觸並將因此獲得之水性混合物導入慣用反應器中進行氣相氧化以將丙烯醛氣相氧化成丙烯酸。

#### 實例 2：氣相脫水

在根據圖 3 之裝置中，如實例 1 所述觸媒係用於液相脫水中(虛線內所涵蓋部分)，其中使用二氧化矽載體( $H_0$  值係介於 2 與 -3 之間)取代 Rosenthal 球。反應溫度係  $240^\circ\text{C}$ 。水係用作抑制劑。在丙烯醛合成後，接著在慣用氣相氧化反應器中進行氣相氧化，如實例 1 般，接著在抑制單元中以水吸收之。

實例 1 及 2 所獲得之丙烯酸-水混合物係在控溫於  $0^\circ\text{C}$  之玻璃分離漏斗中與 0.5 份其體積之甲苯混合。激烈搖晃混合物並令其靜置 60 分鐘以使其相分離。分離因此所產

生之兩相。令含甲苯相進行共沸蒸餾並在將其用於聚合反應之前先蒸餾因此所獲得之丙烯酸。

PTA 係無法藉由氣相色層分析法指認為丙烯酸之不純物，其中該丙烯酸係由利用氣相脫水或利用液相脫水，接著進行氣相氧化所獲得之丙烯醛中獲得。

### 實例 3：聚合反應

溶氧係藉由氮氣沖洗並將單體溶液冷卻至起始溫度 4°C 的方式由單體溶液中除去，其中該單體溶液係由 280 克上面所獲得經氫氧化鈉中和至 70 莫耳%之丙烯酸、466.8 克水、1.4 克聚乙二醇-300-二丙烯酸酯及 1.68 克烯丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯組成的。達到起始溫度後，加入起始劑溶液(0.1 克 2,2'-偶氮雙-2-脒丙烷二鹽酸鹽溶於 10 克 H<sub>2</sub>O 中、0.3 克過氧二硫酸鈉溶於 10 克 H<sub>2</sub>O 中、0.07 克 30% 溶於 1 克 H<sub>2</sub>O 之過氧化氫溶液及 0.015 克抗壞血酸溶於 2 克 H<sub>2</sub>O 中)。達到近 100°C 之最終溫度後，搗碎所形成之凝膠並在 150°C 下乾燥 90 分鐘。將乾聚合物粗糙地剁碎、磨細並過篩成粒徑為 150 至 850 微米之粉末。

後交聯後，100 克上面所獲得之粉末與 1 克 1,3-二氧五環-2-酮、3 克水及 0.5 克硫酸鋁-18 水合物之溶液混合，然後在設定為 180°C 之烘箱中加熱 40 分鐘。

### 實例 4：可生物降解聚合物之製備

實例 3 所獲得之後交聯聚合物係在乾燥條件下與水溶性小麥澱粉(獲自法國 Lestrem 之 Roquette 公司的產物 Foralys®380)以聚合物：澱粉為 4：1 之重量比混合，然後

在購自德國 Fröbel GmbH 公司之 BTR10 型滾筒混合器中均勻化 45 分鐘。

該產物根據經改良 Strum 試驗在 28 天後所測得之生物可降解性為 39%且其 CRC 值為 29.9 克/克。可維持性因子係約 0.99。

## 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明方法之個別階段及步驟和根據本發明裝置之概要圖。

圖 2 顯示氣相脫水單元。

圖 3 顯示液相脫水單元。

圖 4 顯示加工單元。

圖 5 顯示液相脫水單元之另一具體表現。

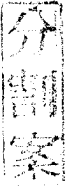
## 【主要元件符號說明】

- |    |         |
|----|---------|
| 1  | 皂化器     |
| 2  | 脫水反應器   |
| 3  | 氣相反應反應器 |
| 4  | 抑制單元    |
| 5  | 加工單元    |
| 6  | 聚合單元    |
| 7  | 化合物貯槽   |
| 8  | 觸媒      |
| 9  | 反應區     |
| 10 | 抑制器     |
| 11 | 出口線     |

12	蒸發器
13	下方產物出口
15	泵浦
16	抑制液體進料
17	副產物吸收貯槽
18	緩衝液貯槽
19	出口閥
20	循環
21	加熱元件
22	進料線
23	萃取單元
24	進料線
25	結晶器
26	懸浮液導管
27	清洗塔
28	母液導管
29	抑制導管
30	純化裝置
31	分離單元
32	預混合器
33	蒸餾器
34	揮發區
35	高沸點物之區域
36	高沸點物之泵

37	高沸點物之分離器
A	管線
B	管線
C	管線
D	管線
E	出口線
F	進料線
G	出口線

# 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；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：(01122385)

※申請日期：95.2.27

原申請案號：095106533

※IPC 分類：

A61F	13/15	(2006.1)
C07C	57/055	(2006.1)
C08F	220/06	(2006.1)
C08L	33/02	(2006.1)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

丙烯酸和以可更新原料為基之吸水聚合物結構及其製備的方法

Acrylic and water-absorbing polymer structures based upon renewable raw materials and process for their preparation

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造丙烯酸之方法，其至少包括下列步驟：

- a. 使甘油脫水形成一含丙烯醛之脫水產物；
- b. 使該脫水產物進行氣相氧化以獲得一含丙烯酸之單體氣體；
- c. 令該單體氣體與抑制劑接觸以獲得一含丙烯酸之抑制相；
- d. 加工該抑制相以獲得一含丙烯酸之單體相。

本發明亦關於一種藉由丙烯酸之自由基聚合反應製備聚合物之方法，較佳係一種用於製備吸水聚合物之方法，可藉由此方法獲得之吸水聚合物，以至少 25 重量%經部分中和之丙烯酸為基質之吸水聚合物、一種複合物、一種用

於製造複合物之方法、可藉由此方法獲得之複合物、丙烯酸在製造吸水聚合物結構物方面之用途、一種用於製造丙烯酸之裝置、一種製造丙烯酸之方法及可藉由此方法獲得之丙烯酸。

### 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for production of acrylic acid, comprising at least the following steps:

a. dehydration of glycerine to a dehydration product comprising acrolein;

b. gas phase oxidation of the dehydration product to obtain a monomer gas comprising an acrylic acid;

c. bringing into contact of the monomer gas with a quench means to obtain a quench phase comprising acrylic acid;

d. processing of the quench phase to obtain a monomer phase comprising acrylic acid.

The present invention also relates to a process for preparation of polymers by radical polymerisation of acrylic acid, preferably for preparation of water-absorbing polymers, the water-absorbing polymers obtainable by this process, water-absorbing polymers based to at least 25 wt.% upon partially neutralized acrylic acid, a composite, a process for producing a composite, the composite obtainable by this

201242580

process, the use of acrylic acid in the preparation of water-absorbing polymer structures, a device for preparation of acrylic acid, a process for preparation of acrylic acid and the acrylic acid obtainable by this process.

七、申請專利範圍：

1.一種製造丙烯酸之裝置，其包含下列以流體輸送方式彼此連接者：

- 1a. 脫水反應器(2)，
- 2a. 氣相氧化反應器(3)，
- 3a. 抑制單元(4)，
- 4a. 加工單元(5)。

2.一種製造聚合物之裝置，其包含下列以流體輸送方式彼此連接者：

- 1b. 脫水反應器(2)，
- 2b. 氣相氧化反應器(3)，
- 3b. 抑制單元(4)，
- 4b. 加工單元(5)，
- 5b. 聚合單元(6)。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之裝置，其中該脫水反應器(2)包括：

- 化合物貯槽(7)，後接
- 接受觸媒(8)之反應區(9)，後接
- 以管線(11)連接該氣相氧化反應器(3)之抑制器(10)。

4.根據申請專利範圍第 3 項之裝置，其中在該化合物貯槽(7)後及該反應區(9)前提供一蒸發器(12)。

5.根據申請專利範圍第 4 項之裝置，其中該反應區(9)包含一導入該抑制器(10)之下方產物出口(13)。

6.根據申請專利範圍第 5 項之裝置，其中該反應區(9)

包含一導入該抑制器之上方產物出口(14)。

7.一種吸水聚合物結構物，其係以至少 25 重量%已視需要部分中和之丙烯酸為基質，其中該吸水聚合物結構物的特徵在於可維持性因子為至少 80%。

8.根據申請專利範圍第 7 項之吸水聚合物結構物，其中該聚合物結構物是以至少 25 重量%之天然、可生物降解聚合物為基質，以該吸水聚合物結構物之總重量計。

9.一種吸水聚合物結構物，其特徵在於下列性質：

(β1) 該聚合物結構物係以至少 25 重量%之丙烯酸為基質，其中至少 80 重量%用於製造該吸水聚合物結構物之丙烯酸單體已藉由一種由非石化、可更新有機材料開始之合成方法獲得，

(β2) 該聚合物結構物根據指導方針 67/548/EWG 中附錄 V 之經改良 Strum 試驗在 28 天後所測得之生物可降解性為至少為 25 重量%；

(β3) 該聚合物結構物根據 ERT 441.2-02 所測得之 CRC 值為至少 20 克/克。

10.一種吸水聚合物結構物，其係以至少 10 重量%之丙烯酸為基質(以該聚合物結構物計)，且其特徵在於下列性質：

(ε1) 該聚合物結構物之可維持性因子為至少 10；

(ε2) 該聚合物結構物根據指導方針 67/548/EWG 中附錄 V 之經改良 Strum 試驗在 28 天後所測得之生物可降解性為至少 25 重量%；

(ε3) 該聚合物結構物根據 ERT 441.2-02 所測得之 CRC 值為至少 20 克/克。

11. 一種複合物，其包含根據申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之吸水聚合物結構物及基材。

12. 一種製造根據申請專利範圍第 11 項之複合物之方法，其中令該吸水聚合物結構物與該基材彼此接觸。

13. 一種可藉由根據申請專利範圍第 12 項之方法獲得之複合物。

14. 一種衛生用品，其包含上層薄板、下層薄板及排列在該上層薄板與該下層薄板間之中間薄板，其包含根據申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之吸水聚合物結構物。

八、圖式：

(如次頁)

(ε3) 該聚合物結構物根據 ERT 441.2-02 所測得之 CRC 值為至少 20 克/克。

11. 一種複合物，其包含根據申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之吸水聚合物結構物及基材。

12. 一種製造根據申請專利範圍第 11 項之複合物之方法，其中令該吸水聚合物結構物與該基材彼此接觸。

13. 一種可藉由根據申請專利範圍第 12 項之方法獲得之複合物。

14. 一種衛生用品，其包含上層薄板、下層薄板及排列在該上層薄板與該下層薄板間之中間薄板，其包含根據申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之吸水聚合物結構物。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

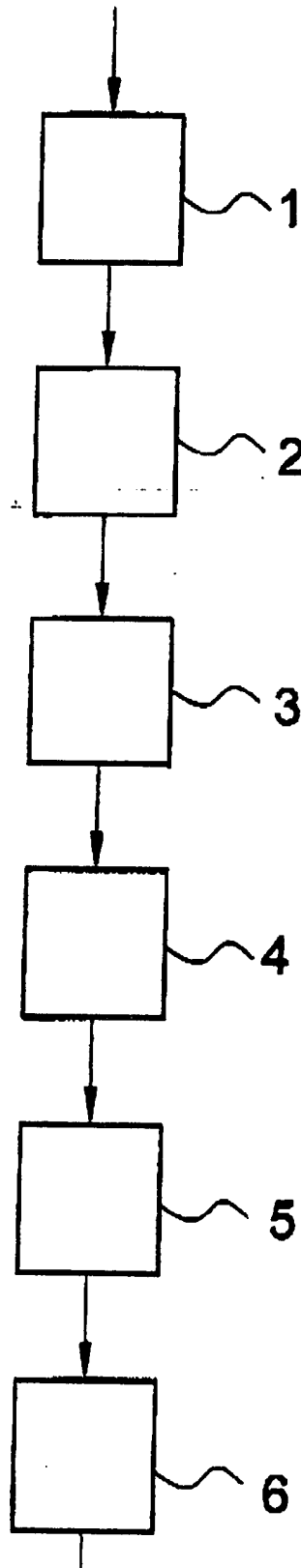


圖 2

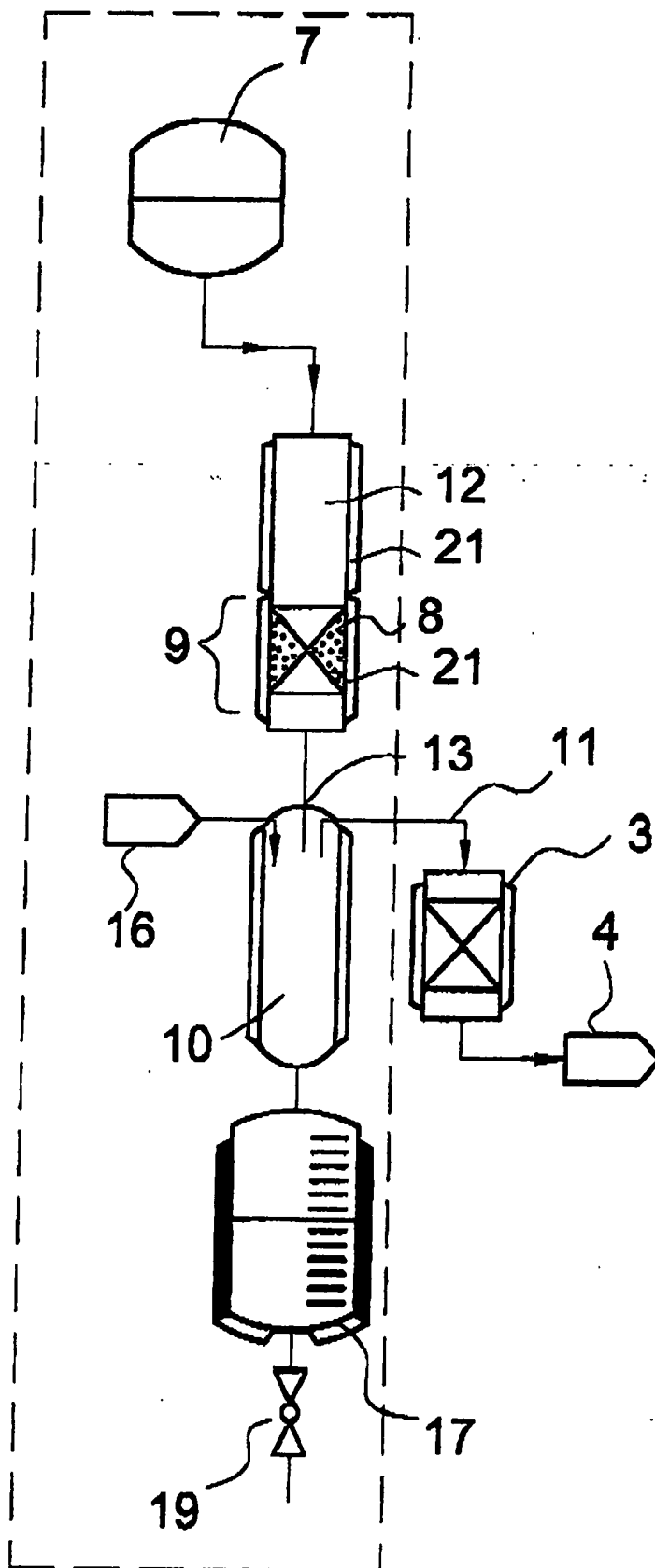


圖 3

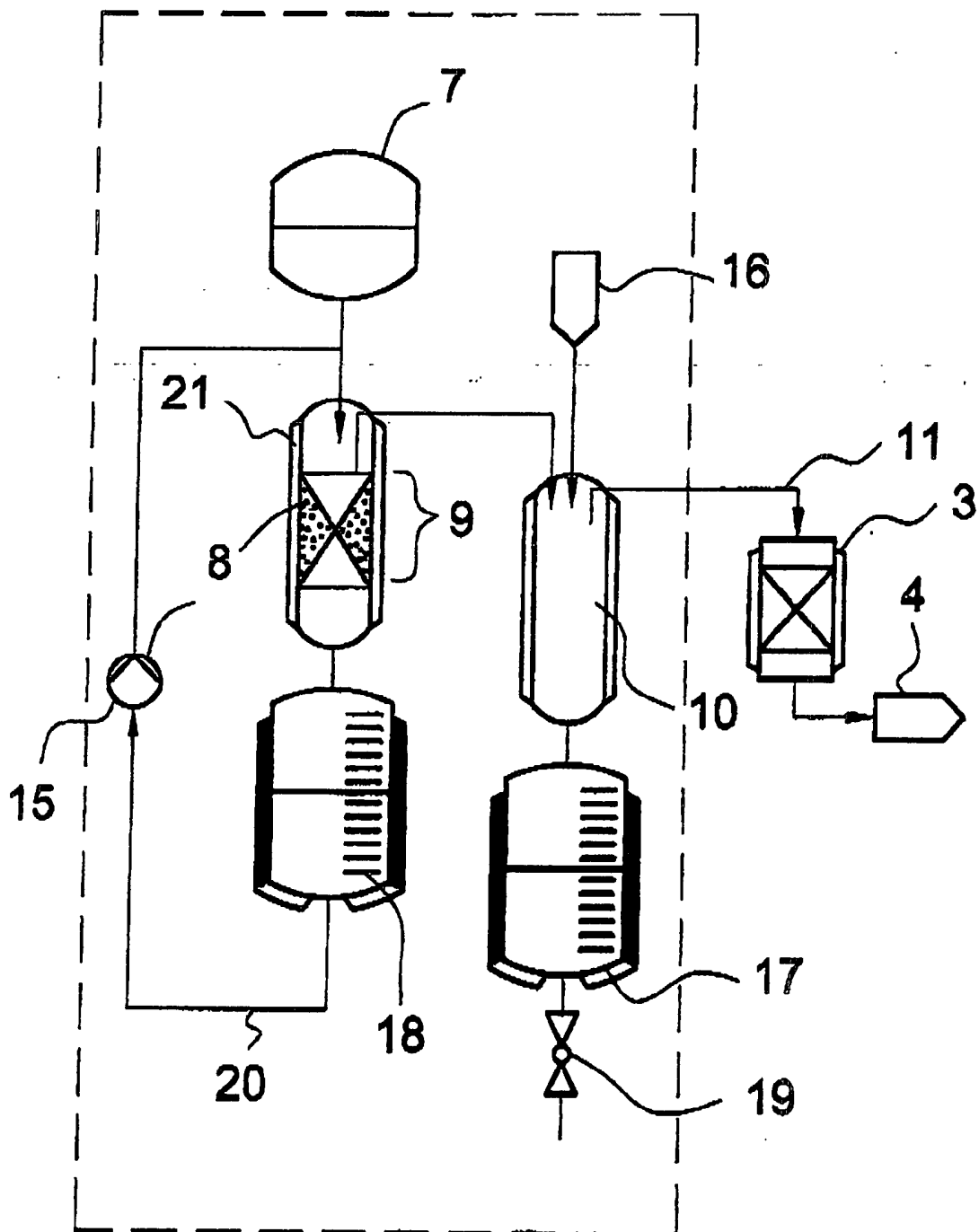


圖 4

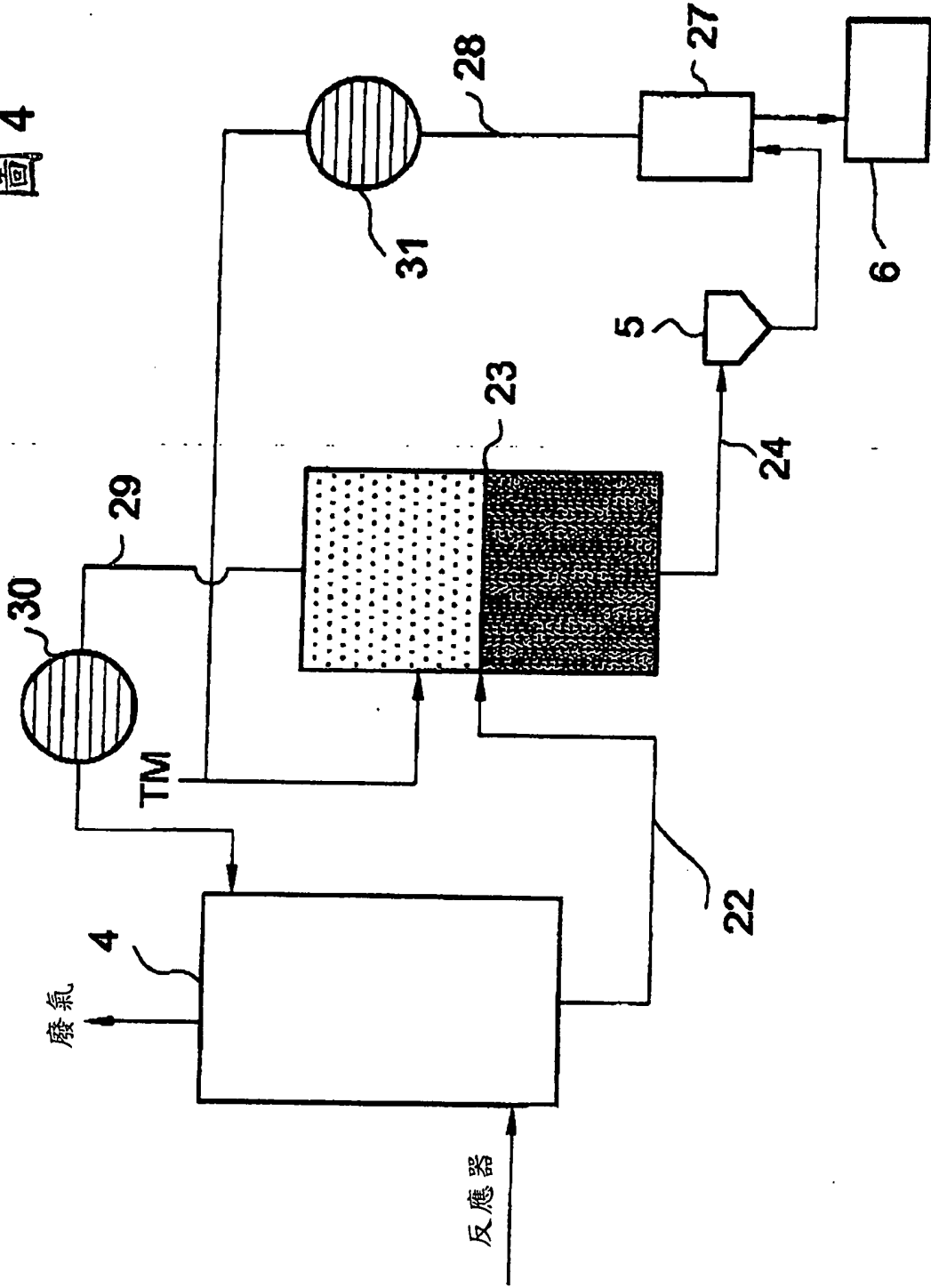
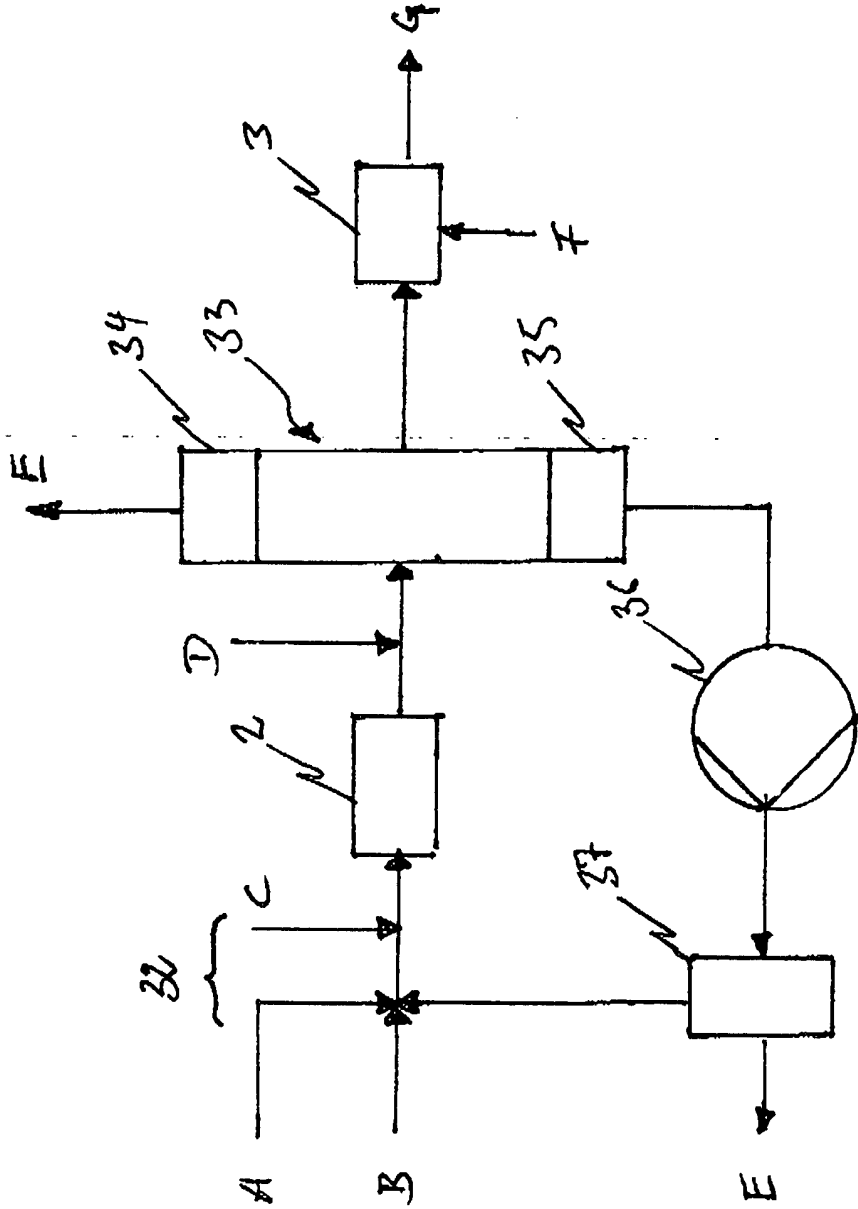


圖5



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 皂化器     |
| 2 | 脫水反應器   |
| 3 | 氣相反應反應器 |
| 4 | 抑制單元    |
| 5 | 加工單元    |
| 6 | 聚合單元    |

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