

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-515963

(P2015-515963A)

(43) 公表日 平成27年6月4日(2015.6.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/42 (2006.01)	C O 7 C 51/42	4 H O O 6
C07C 51/47 (2006.01)	C O 7 C 51/47	
C07C 57/07 (2006.01)	C O 7 C 57/07	
C07C 51/44 (2006.01)	C O 7 C 51/44	
C07C 51/235 (2006.01)	C O 7 C 51/235	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-509367 (P2015-509367)	(71) 出願人	512266187
(86) (22) 出願日	平成25年4月22日 (2013.4.22)		エボニック インダストリーズ アクチエ ンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成26年10月31日 (2014.10.31)		E v o n i k I n d u s t r i e s A G
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/058289		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ ウザー シュトラーセ 1-11
(87) 国際公開番号	W02013/164216		R e l l i n g h a u s e r S t r a s s e 1-11, D-45128 E s s e n, G e r m a n y
(87) 国際公開日	平成25年11月7日 (2013.11.7)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2012/075033		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(32) 優先日	平成24年5月3日 (2012.5.3)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度で、黄変しない (メタ) アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、アミンの存在下で長期の色安定性を必要とする高度技術の用途に必要な、高純度で、黄変しない (メタ) アクリル酸を製造する方法に関する。高純度で、黄変しない (メタ) アクリル酸を製造する方法であって： f) C 4 化合物の気相酸化プロセスを通して得られた (メタ) アクリル酸含有気相を凝縮して、 (メタ) アクリル酸水溶液を生成させる工程、 g) (メタ) アクリル酸水溶液から (メタ) アクリル酸を分離して、粗 (メタ) アクリル酸を得る工程、 h) 粗 (メタ) アクリル酸を精留して、精留塔の側流出口を通して純 (メタ) アクリル酸を得る工程、 i) 工程 c) で生成した純 (メタ) アクリル酸をイオン交換樹脂で処理する工程、 j) 工程 d) で生成した (メタ) アクリル酸を蒸留する工程、を有する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高純度で、黄変しない（メタ）アクリル酸を製造する方法であって、

f) C₄化合物の気相酸化プロセスを通して得られた（メタ）アクリル酸含有気相を凝縮して、（メタ）アクリル酸水溶液を生成させる工程、

g) 前記（メタ）アクリル酸水溶液から（メタ）アクリル酸を分離して、粗（メタ）アクリル酸を得る工程、

h) 前記粗（メタ）アクリル酸を精留して、精留塔の側流出口を通して純（メタ）アクリル酸を得る工程、

i) 工程 c) で生成した純（メタ）アクリル酸をイオン交換樹脂で処理する工程、

j) 工程 d) で生成した（メタ）アクリル酸を蒸留する工程、

を有する方法。

10

【請求項 2】

工程 b) は、有機溶媒を用いて（メタ）アクリル酸水溶液を抽出した後、熱分離工程を行って、粗（メタ）アクリル酸を得る工程を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 c) 中に導入される粗（メタ）アクリル酸は、100～250、好ましくは250～500、より好ましくは500～1000の、DIN ISO 6271によるAPHA値を示す、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 c) において、定義した時間間隔で側流出口を通して分離された純（メタ）アクリル酸の量は、同じ時間間隔において精留塔中に導入された粗（メタ）アクリル酸の量の40～80%である、請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

イオン交換樹脂は使用前に乾燥される、請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 d) は連続的に実施される、請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 d) の処理は、30～100、好ましくは50～90、より好ましくは60～80の温度で実施される、請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

イオン交換樹脂の純（メタ）アクリル酸に対する質量比は0.1～10%、好ましくは0.3～8%、より好ましくは0.5～5%である、請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

イオン交換プロセスの工程 d) における純（メタ）アクリル酸の滞留時間は1～100分、好ましくは5～80分、より好ましくは10～70分である、請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、長期の色安定性を必要とする高度技術の用途に必要な、高純度で、黄変しない（メタ）アクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

メタアクリル酸を生産する様々なプロセスは、技術水準である。C₂またはC₃源から始まる合成経路の次に、ACH-プロセス、およびイソブチレン、tert-ブタノール、メタアクロレインもしくはイソブチルアルデヒド等のC₄化合物の不均一触媒気相酸化は、広く実施されている。特に、非常に低濃度でさえUV領域で吸収を示す、C₄プロセスを通してメタアクリル酸生成時に副生物として生成したアルデヒドは望まれていない黄変の原因となり、それは、一般的に結果として生じる用途の許容できない着色も生じさせ

50

る。液体の着色の程度は通常、A P H A 数によって定量化され、それはしばしば、A S T M 規格 D 1 2 0 9、または D I N I S O 6 2 7 1 によって決定される。従って、先行技術として、このようなアルデヒドと反応する試薬の添加により、メタアクリル酸のこの着色を減じる方法が知られている。

【 0 0 0 3 】

この背景において、米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 1 6 6 6 8 号明細書は、脂肪族アミン、グアニジン、アニリン、トルイジン、またはヒドラジンなどのアルデヒド処理試薬を使用して、粗メタアクリル酸から色形成アルデヒドを除去する。

【 0 0 0 4 】

独国特許発明第 1 0 1 3 8 1 5 0 号明細書も、アルデヒドを除去する反応物を提案しているが、最初の精製蒸留後にそれらを添加している。

10

【 0 0 0 5 】

国際公開第 2 0 0 9 / 0 9 5 1 1 1 号では、大規模な頂部還流と少量の側流生成物の抜き出しを伴う精留プロセスの間または精留プロセスの前に、脱色剤を添加して、高純度のメタアクリル酸を生産している。

【 0 0 0 6 】

欧州特許第 0 1 6 9 2 5 4 号明細書に記載される、特にアクリル酸についての他の精製プロセスは、酸触媒の存在下で、メルカプタン基を有する化合物の添加を通して、着色不純物を除去している。しかし、メタアクリレートの生産プロセスの間の、メルカプタンの添加は常に、開始期間の延長または下流重合の間の高い残留モノマー濃度等の問題を発生させるリスクを生じさせる。

20

【 0 0 0 7 】

技術水準の上記例のいずれも、厳密にいう、長期の色安定な（メタ）アクリル酸を生成しない。例えば、高温での熱処理、またはアミンもしくは他の重合促進剤の添加後に、こうして生産された（メタ）アクリル酸は、許容できない黄変の傾向を示す。

【 0 0 0 8 】

本明細書および本発明の両方において、（メタ）アクリレートの表記は、（メタ）アクリレート、例えば、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレートなど、および、アクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレートなど、ならびに、二つの混合物も表す。

30

【 0 0 0 9 】

従って、本発明の課題は、上記の欠点を回避、または少なくとも減らし、長期色安定性が向上し黄変の傾向が減じた、（メタ）アクリル酸の製造方法を提供することである。本発明の課題はまた、（メタ）アクリル酸の純度を向上させる、より単純で、より効率がよく、より時間およびコスト効果的な手段も提供することであり、下流生成物中での特にそこでは可能な限り生成物の着色が少ないことが好ましい使用をより好適にすることである。

【 0 0 1 0 】

上記課題の少なくとも一つの解法への寄与は、カテゴリー形成請求項の主題によってなされる。カテゴリー形成請求項に従属する従属請求項は、本発明による好ましい実施形態を記載する。

40

【 0 0 1 1 】

上記課題は、

- a) C 4 化合物の気相酸化プロセスを通して得られた（メタ）アクリル酸含有気相を凝縮して、（メタ）アクリル酸水溶液を生成させる工程、
- b) 前記（メタ）アクリル酸水溶液から（メタ）アクリル酸を分離して、粗（メタ）アクリル酸を得る工程、
- c) 前記粗（メタ）アクリル酸を精留して、精留塔の側流出口を通して純（メタ）アクリル酸を得る工程、
- d) 工程 c) で生成した純（メタ）アクリル酸をイオン交換樹脂で処理する工程、

50

e) 工程 d) で生成した (メタ) アクリル酸を蒸留する工程、
を含む、高純度で、黄変しない (メタ) アクリル酸の製造方法によって解決される。

【0012】

本発明による方法の工程 a) で気相酸化に供される C4 化合物は、好ましくはイソブチレン、tert-ブチルアルコール、および (メタ) アクロレイン、あるいは、これらの二以上の混合物から選択される C4 化合物である。

【0013】

本発明による方法の工程 a) における気相酸化は好ましくは、少なくとも一つの酸化触媒の存在下で起こる。C4 化合物がイソブチレンまたは tert-ブチルアルコールである場合、(メタ) アクリル酸を含む気相を得るための気相酸化を一工程で行うことができる。その際、この文脈の一工程は、(メタ) アクロレインへの最初の酸化および (メタ) アクリル酸へのさらなる酸化が、実質的に同じ反応領域で、少なくとも一つの触媒の存在下で起こることを意味すると見なされる。あるいは、工程 a) における気相酸化は、一を超える工程、好ましくは二工程、好ましくは互いに分離された二以上の反応領域で行うことができ、ここでは好ましくは二以上の触媒が存在し、各々の触媒は好ましくは他の各々の触媒とは別の反応領域中に存在する。二工程の気相酸化では、最初の工程は好ましくは C4 化合物の (メタ) アクロレインへの少なくとも部分的な酸化であり、続いて、(メタ) アクロレインの (メタ) アクリル酸への少なくとも部分的な酸化である。従って、例えば、最初の反応工程では、好ましくは、少なくとも一つの C4 化合物の (メタ) アクロレインへの酸化に好適な少なくとも一つの触媒が存在し、第二の反応工程では、(メタ) アクロレインの (メタ) アクリル酸への酸化に好適な少なくとも一つの触媒が存在する。

【0014】

気相触媒酸化に好適な反応条件は例えば、約 250 ~ 約 450、好ましくは約 250 ~ 約 390 の温度で、約 1 bar ~ 約 5 bar の圧力である。空間速度は約 100 ~ 約 6000 hr⁻¹ (NTP)、好ましくは約 500 ~ 約 3000 hr⁻¹ まで変わっても良い。イソブチレンなどの C4 供給物の、(メタ) アクロレインおよび / または (メタ) アクリル酸への酸化、例えば、気相触媒酸化、ならびに触媒はそれ故、例えば、米国特許 5248819 号明細書、米国特許 5231226 号明細書、米国特許 5276178 号明細書、米国特許 6596901 号明細書、米国特許 4652673 号明細書、米国特許 6498270 号明細書、米国特許 5198579 号明細書、または米国特許 5583084 号明細書の文献で周知である。

【0015】

イソブチレンまたは tert-ブタノールの、(メタ) アクロレインおよび / または (メタ) アクリル酸への酸化に好適な特に好ましい触媒および方法は、欧州特許第 0267556 号明細書に記載され、ならびに、(メタ) アクロレインの (メタ) アクリル酸への酸化に好適な特に好ましい触媒および方法は、欧州特許第 0376117 号明細書に記載されている。これらの文献は参照として本明細書に導入され、本発明の開示の部分を形成する。

【0016】

本発明の方法における、(メタ) アクロレインの (メタ) アクリル酸への気相酸化は好ましくは、約 250 ~ 約 350、およびそれ未満の温度、約 1 ~ 約 3 bar の圧力、約 800 ~ 約 1800 Nl / l / h の負荷量 (volume load) で行われる。

【0017】

酸化剤として、一般的に酸素が使用され、例えば、空気の形態、あるいは、純粋な酸素の形態、または、窒素、一酸化炭素、および二酸化炭素の少なくとも一つなどの反応条件下で不活性である少なくとも一つのガスで希釈した酸素の形態で使用される。ここで、空気は酸化剤として好ましく、ならびに窒素および / または二酸化炭素は希釈ガスとして好ましい。二酸化炭素が希釈ガスとして使用される場合、これは燃焼から再利用された二酸化炭素であることが好ましい。本発明の方法の工程 a) で気相酸化に供されるガスは、好ましくは水も含み、その水は一般的に水蒸気の形態で存在する。酸素、一以上の不活性ガ

ス、および水は反応相中に導入されても良く、気相反応前、または気相反応の間、または気相反応の前と間に、C4化合物と組み合わせても良い。

【0018】

本発明による方法の工程a)でも、(メタ)アクリル酸を含む気相は凝縮されて、(メタ)アクリル酸を含む水溶液の形態で凝縮物を得る。凝縮は、当業者に知られ好適に見える何れの手段で行うことができ、例えば、(メタ)アクリル酸を含む気相をそれらの成分の少なくとも一つ、特に水および(メタ)アクリル酸の少なくとも一つの露点未満の温度に冷却することによって行うことができる。冷却の好適な方法は当業者に知られており、例えば、少なくとも一つの熱交換器による冷却、あるいは、急冷によって、例えば、前記気相に、液体、例えば水、水性組成物、または、例えば芳香族もしくは脂肪族の炭化水素等の有機溶媒、あるいはそれらの少なくとも二つの混合物を噴霧することによる冷却である。ここで、好ましい有機溶媒は、ヘプタン、トルエン、またはキシレンなどの急冷条件下で比較的低い蒸気圧を有するものであり、本発明によればここでは水が好ましく、より好ましくは急冷工程で形成された凝縮物の少なくとも一部である。好適な急冷工程は例えば、独国特許発明第2136396号明細書、欧州特許第297445号明細書、欧州特許第297788号明細書、特許第01193240号公報、特許第01242547号公報、特許第01006233号公報、米国特許出願公開第2001/0007043号明細書、米国特許第6596901号明細書、米国特許第4956493号明細書、米国特許第4618709号明細書、米国特許第5248819号明細書によって当業者に知られており、アクリル酸およびメタアクリル酸の急冷に関するその開示は本明細書に組み込まれ、本開示の部分を形成する。本発明によれば、気相は、40～80の温度に冷却され、水および/または急冷工程からの凝縮物で洗浄され、(メタ)アクリル酸を含む水溶液を得て、それは酢酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、アクリル酸、およびギ酸等の様々な量の不純物、ならびにホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクロレイン、メタアクロレイン等の様々な量のアルデヒド、ケトン、ならびに未反応C4化合物も含んでもよい。高純度の(メタ)アクリル酸を得るために、これらの不純物および水はできる限り(メタ)アクリル酸から分離する必要がある。

10

20

【0019】

本発明による方法の好ましい実施形態では、方法の工程b)は、
b1.1)有機抽出剤により、(メタ)アクリル酸水溶液から(メタ)アクリル酸を抽出して、水相および有機相を得る方法の工程、次いで、
b1.2)少なくとも一つの熱分離工程により有機相から有機抽出剤を分離して、粗(メタ)アクリル酸含有底部生成物を得る方法の工程、
を有する。

30

【0020】

(メタ)アクリル酸含有水溶液からの(メタ)アクリル酸の抽出は、こうして水相および有機相が形成されうる、有機抽出剤、例えば、少なくとも一つの有機溶媒、好ましくは実質的に水と非混和性の少なくとも一つの有機溶媒により、方法の工程b1.1)で行われ、本発明による方法の工程b)で使用できる好ましい有機溶媒は、(メタ)アクリル酸の沸点と異なる沸点、好ましくは(メタ)アクリル酸の沸点よりも低い沸点を有する。好ましくは、本発明の方法では、方法の工程b1.1)で使用される有機抽出剤は、大気圧で測定された161未満の沸点を有する。次いで、例えば蒸留によって、好ましくは少なくとも部分的に、好ましくは本発明の方法の工程b1.2)において相当な範囲まで、原則として、(メタ)アクリル酸から有機抽出剤を分離できる。蒸留装置内において、純(メタ)アクリル酸よりも高い位置で、低沸点物として、少なくとも部分的に有機抽出剤を除去できる。場合により、少なくとも一つの冷却および/または精製工程の後に、分離した有機抽出剤を方法の工程b1.1)に戻すことができる。この工程の好ましい有機溶媒は特に、アルカンおよび芳香族化合物、好ましくはアルキル芳香族化合物、炭化水素から選択され、ここでヘプタン、トルエン、およびキシレンから選択された少なくとも一つの有機溶媒が特に好ましく、ヘプタン、好ましくはn-ヘプタンが最も好ましい。抽出は

40

50

、公知で当業者に適切に見える任意の手段、例えば、洗浄塔、相分離器、または水相からの有機相の分離に適切な他の装置によって行うことができる。(メタ)アクリル酸水溶液中に含まれる(メタ)アクリル酸の少なくとも一部、好ましくは少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも約70質量%、好ましくは少なくとも約80質量%、より好ましくは少なくとも約90質量%は、有機相中に抽出される。

【0021】

本発明による方法の本実施形態の工程b1.2)では、有機抽出剤は、熱分離プロセスによって有機相から少なくとも部分的に分離される。適切な熱分離プロセスは当業者に知られており、本発明では蒸留、精留などが好ましい。一以上の分離プロセスは、本発明に従って実施できる。蒸留工程では、(メタ)アクリル酸よりも低い沸点を有する成分が除去され、好ましくは蒸留塔の頂部または分別塔(fractionation column)もしくは精留塔の適当な高さで除去され、(メタ)アクリル酸が豊富な底部相が得られる。好ましくは頂部で除去され得る、より低沸点の成分は、有機抽出剤に加えて、上記物質などの副産物および一以上の未反応C4化合物でも良い。さらに、低温で塔出口ガスを水で洗浄し、または空気もしくは不活性ガスによってそれをストリップングすることによって、少なくとも部分的に一以上の未反応C4化合物を回収することができる。次いで、できるだけ高い変換率を達成するために、回収した一以上の未反応C4化合物を気相酸化に戻しても良い。

10

【0022】

本発明の方法の他の実施形態では、方法の工程b)は、
b2.1)(メタ)アクリル酸水溶液から(メタ)アクリル酸を結晶化させる方法の工程、
b2.2)場合により、結晶化した(メタ)アクリル酸を洗浄する方法の工程、
b2.3)結晶化した(メタ)アクリル酸を溶融させて、粗(メタ)アクリル酸含有生成物を得る方法の工程、
を有する。

20

【0023】

工程b2.1)の結晶化は、連続式あるいは回分式で、好ましくは、動的結晶化もしくは静的結晶化、または二つの組み合わせなどの連続結晶化、例えば、溶融結晶化、スクラッチ冷却結晶化(scratch cooling crystallisation)、分別結晶化、層結晶化、懸濁結晶化、流下薄膜結晶化(falling film crystallisation)など、あるいは、これら二以上の何れかの組み合わせによる、当業者に知られた方法によって行うことができ、溶融結晶化が好ましい。本発明の方法で溶融結晶化が行われる場合、結晶化は少なくとも一つの結晶化および溶融サイクルで行うことが好ましい。本発明の溶融結晶化の好ましい態様では、溶融結晶化(メタ)アクリル酸の少なくとも一部が、結晶化した(メタ)アクリル酸を洗浄するのに使用される。適切な方法は例えば、国際公開第02/055469号、国際公開第99/14181号、国際公開第01/77056号、米国特許第5504247号明細書に記載され、結晶化に関するその開示は参照によって本明細書に組み込まれ、本開示の一部を形成する。

30

【0024】

本発明の方法の工程c)では、工程b)で得られた粗(メタ)アクリル酸含有生成物はさらなる熱分離工程に供され、純(メタ)アクリル酸を分離する。純(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸および不純物の全質量に対して、1質量%未満の不純物、好ましくは0.5質量%未満の不純物、より好ましくは0.3質量%未満の不純物を含む(メタ)アクリル酸を意味する。熱分離は好ましくは蒸留であり、それにより、(メタ)アクリル酸よりも高い沸点を有する不純物は底部生成物中に残り、純(メタ)アクリル酸は好ましくは塔の底部よりも高い位置で分離される。塔の頂部および/または底部で、(メタ)アクリル酸相を分離することも好ましい。各(メタ)アクリル酸相中に含まれる不純物量は、それらが本発明による純(メタ)アクリル酸であるとみなすことができるかどうかを決定する。

40

50

【0025】

本発明の方法の好ましい態様では、方法の工程c)で導入された粗(メタ)アクリル酸含有生成物は多くても95質量%、好ましくは多くても90質量%、さらに好ましくは多くても85質量%の(メタ)アクリル酸を含む。例えば、本発明の方法の工程b1.1)で得られた有機相は、本発明の本態様に好適な(メタ)アクリル酸濃度を有さない場合、本発明の方法の工程b1.2)の熱分離工程の前に、例えば、相成分の添加もしくは除去によって、好ましくは相成分の除去によって、この濃度を調節できる。これは、例えば、中間分離工程、例えば、低沸点物または高沸点物を分離するための蒸留、固体不純物を分離するための濾過、結晶化などによって行うことができる。

【0026】

本発明の方法のさらなる好ましい態様では、方法の工程c)で導入された粗メタアクリル酸含有生成物は、100~250、好ましくは250~500、さらにより好ましくは500~1000の、DIN ISO 6271による米国公衆衛生協会(APHA)数を有する。APHA数は、プラチナ-コバルト色数またはハーゼン数とも呼ばれ、それにはプラチナ-コバルト標準比色液(colour standard platinum-cobalt comparison solution)に対する溶液または液体の着色のための測定規格が規定され、典型的には物質の黄変を特徴づけるように使用され、ここでは、より高いAPHA数は黄変の着色の程度がより大きいことを示す。APHA数に関するより詳細は、「外観の測定法」(The Measurement of Appearance)、第2版、リチャード・エス・ハンターおよびリチャード・ダブリュー・ハロルド、ビレイ、1987年、211頁および214頁、および米国特許第7002035 B2号明細書に提供されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれ、本発明の開示の一部を形成する。

【0027】

本発明の方法の好ましい実施形態において、方法の工程c)では、純(メタ)アクリル酸は粗(メタ)アクリル酸含有生成物からの精留によって分離され、ここで純(メタ)アクリル酸は、精留に使用される塔の側方出口から除去される。

【0028】

本発明の方法の本実施形態では、方法の工程c)における精留は、0.1~100mbar、好ましくは1~80mbar、より好ましくは10~50mbarの底部圧力で行われる。この圧力範囲は大気圧よりも低く、精留のためにより低温の使用を可能とし、方法をより穏やかにし、それによって(メタ)アクリル酸のオリゴマー化および重合の程度を減じて、潜在的に、エネルギー消費を節約して収率を増加させるとともに、必要な重合抑制剤および/または重合安定剤の量を減らす。

【0029】

本発明の方法の本態様では、方法の工程c)における精留を40~200、好ましくは50~140、より好ましくは50~100の底部温度で行う。本発明の方法の本態様の特に好ましい実施形態では、方法の工程c)の精留は、90未満の底部温度で行われる。

【0030】

本発明によれば、方法の工程c)の純(メタ)アクリル酸は、下から4番目と上から4番目の精留塔の間の高さ、好ましくは側方出口を通して除去されることが特に好ましい。これにより、(メタ)アクリル酸よりも高い、および(メタ)アクリル酸よりも低い沸点を有する不純物からの分離を向上させる。他の(メタ)アクリル酸留分も、異なる高さ、ならびに塔の頂部および/または底部からも除去できる。このような他の(メタ)アクリル酸留分は、それらが本発明の純(メタ)アクリル酸とみなされないような不純物含量を有するものであったとしても、一般的に、例えば、望ましい更なるプロセス終点または中間生成物が存在する何れかの不純物と比べて大きく異なる融点または沸点または溶解度を有する場合の、(メタ)アクリル酸の非常に高い純度を必要としないか、または容易に後の段階で不純物からの分離を実施できる用途もしくは更なるプロセス反応のために用いて

10

20

30

40

50

も良い。

【0031】

好ましくは、本発明の方法では、定義した時間間隔において、精留塔の側方出口で除去された純（メタ）アクリル酸の量は、同じ時間間隔で、精留塔の中に導入され方法の工程 b）で得られた粗（メタ）アクリル酸含有生成物の量の 40～80%、好ましくは 50～80%、より好ましくは 60～80% である。同じ各時間間隔で、精留塔に供給され方法の工程 b）で得られた粗（メタ）アクリル酸含有生成物の各量中に含まれる（メタ）アクリル酸の残留量は、好ましくは精留塔の頂部および / または底部で抜き出される。

【0032】

方法の工程 c）で生成した純（メタ）アクリル酸はさらに方法の工程 d）で、陽イオン交換樹脂で処理される。イオン交換樹脂を通した精製プロセスは、公知の技術水準である。それらは回分式で、または連続式で行うことができる。本発明によれば、連続塔プロセス、または流動床プロセスが好ましい。陽イオン交換樹脂は、0.5～8 当量 / kg、より好ましくは 2～6 当量 / kg、最も好ましくは 4～5 当量 / kg の好ましい充填量を有する。そのようなイオン交換樹脂は、例えば、登録商標 Amberlyst の名前でローム・アンド・ハースから市販されている。本発明の好ましい実施形態では、イオン交換樹脂は使用前に乾燥される。

10

【0033】

方法 d）によるイオン交換処理は、30～100 の温度、好ましくは 50～90 の温度、より好ましくは 60～80 の温度で行われる。方法の工程 d）における純（メタ）アクリル酸に対するイオン交換樹脂の質量比は 0.1～10% であり、0.3～8% が好ましく、0.5～5% がより好ましい。イオン交換プロセスの工程 d）内における純（メタ）アクリル酸の滞留時間は 1～100 分、好ましくは 5～80 分、より好ましくは 10～70 分である。

20

【0034】

工程 d）からの精製された（メタ）アクリル酸は、方法の工程 e）で更なる蒸留に供され、高純度の純（メタ）アクリル酸を生成させる。本発明における高純度の純（メタ）アクリル酸は、トリエチルアミン（酸：アミン比 = 9：1）を添加し室温で 3 日間、貯蔵後に、50 未満の A P H A 値を示す（メタ）アクリル酸として定義される。単純な蒸留方法の工程 e）は、分離塔を必要としない。該蒸留は、10～50 m b a r、より好ましくは 10～20 m b a r の圧力、および 30～80 、好ましくは 50～70 の温度で行われる。高純度の純（メタ）アクリル酸は頂部生成物として抜き出され、底部生成物として 5～20%、好ましくは 5～10% が抜き出される。

30

【0035】

以下の例は、本発明を示すことを目的としているが、本発明は決してそれに限定されない。

【0036】

（比較例 1）

方法の工程 c）で生成した純メタアクリル酸を、酸：アミン比 9：1 でトリエチルアミン（N E t 3）と混合し、室温で貯蔵した。D I N I S O 6 2 7 1 による A P H A 値を、様々な時間に測定した（第 1 表を参照）。

40

【0037】

（比較例 2）

ローム・アンド・ハース社から購入したイオン交換樹脂、Amberlyst（登録商標）15 を 65 で 36 時間、一定質量になるまで乾燥した。方法の工程 c）で生成した純（メタ）アクリル酸を 100：5 の比率で乾燥したイオン交換樹脂と混合し、75 で 1 時間、攪拌した。その後、混合物を濾過して、濾液を 9：1 の比率で N E t 3 と混合した。濾液の A P H A 値を比較例 1 に従って測定した。

【0038】

（実施例 1）

50

イオン交換処理後、濾過の代わりに方法の工程 e) に従って蒸留を行った以外は、比較例 2 と同様にしてこの例を行った。

【 0 0 3 9 】

(比較例 3)

この例は実施例 1 に従って行ったが、メタアクリル酸のイオン交換体に対する比率は単に 1 0 0 : 0 . 0 5 とした。A P H A 値を第 2 表に示す。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2 ~ 4)

これらの例は実施例 1 に従って行ったが、表 2 に示すイオン交換体に対するメタアクリル酸の種々の比率を用いた。

10

【 0 0 4 1 】

(比較例 4)

この例は、実施例 1 に従って行ったが、イオン交換樹脂による処理温度は 7 5 の代わりに室温とした (第 3 表参照) 。

【 0 0 4 2 】

(実施例 5 ~ 6)

これらの例は、実施例 1 に従って行ったが、イオン交換処理温度は表 3 に示すとおりとした。

【 0 0 4 3 】

(実施例 7 ~ 9)

これらの例は、実施例 1 に従って行ったが、表 4 に示す種々のイオン交換処理時間を用いた。

20

【 0 0 4 4 】

第 1 表 : A P H A 値

【 表 1 】

	NEt3と混合後の時間			
	開始	1時間	2~3日	1~2週間
比較例1	7	94	156	189 (8日)
比較例2	18	18	65(3日)	82(7日)
実施例1	5	5	10(3日)	23(7日)

30

【 0 0 4 5 】

第 2 表 : イオン交換体の種々の比率

【 表 2 】

	MAA/ イオン交換体の比	NEt3と混合後の時間				
		開始	1時間	1日	2~3日	5~6日
比較例3	100/0.05	7	46	70	130	144
実施例2	100/0.1	8	20	35	48	80
実施例3	100/0.5	7	14	21	25	45
実施例4	100/5	5	5	8	10	23

40

【 0 0 4 6 】

第 3 表 : 種々の処理温度

【表 3】

		NEt3と混合後の時間				
	処理温度 (°C)	開始	1時間	1日	2～3日	5～6日
比較例4	23(RT)	7	55	90	115	
実施例5	50	7	20	32	45	
実施例6	75	7	14	21	25	45

【 0 0 4 7 】

第 4 表：種々の処理間隔

10

【表 4】

		NEt3と混合後の時間				
	処理間隔 (分)	開始	1時間	1日	2～3日	5～6日
実施例7	10	8	21	38	49	
実施例8	30	7	12	22	35	
実施例9	60	7	12	18	21	33

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/058289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/43 C07C51/44 C07C51/47 C07C51/48 C07C57/04
ADD.

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)

C07C

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 085 376 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]) 5 August 2009 (2009-08-05) cited in the application paragraph [0022] paragraph [0028] - paragraph [0038] paragraph [0042] - paragraph [0045] paragraph [0087] page 15 - page 16; table 2 -----	1-9
Y	EP 0 710 643 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP] MITSUI CHEMICALS INC [JP]; KURARAY CO [JP] 8 May 1996 (1996-05-08) column 2, line 7 - line 14 -----	1-9
A	WO 2010/052079 A2 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; KOELBL GERHARD [DE]; SIEGERT HERMANN [DE]) 14 May 2010 (2010-05-14) figures 1-4 -----	1-9

☐ 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 application or patent 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

20 June 2013

Date of mailing of the international search report

28/06/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patteux, Claudine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/058289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2085376	A1	05-08-2009	AU 2008349761 A1 06-08-2009
			CN 101497563 A 05-08-2009
			EP 2085376 A1 05-08-2009
			JP 2011514311 A 06-05-2011
			KR 20100107029 A 04-10-2010
			RU 2010135779 A 10-03-2012
			TW 200948774 A 01-12-2009
			US 2010273970 A1 28-10-2010
			WO 2009095111 A1 06-08-2009

EP 0710643	A1	08-05-1996	CN 1127746 A 31-07-1996
			DE 69505335 D1 19-11-1998
			DE 69505335 T2 04-03-1999
			EP 0710643 A1 08-05-1996
			JP H08134011 A 28-05-1996
			MY 115630 A 30-08-2003
			US 5959142 A 28-09-1999

WO 2010052079	A2	14-05-2010	DE 102008043609 A1 12-05-2010
			TW 201033169 A 16-09-2010
			WO 2010052079 A2 14-05-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ジェンフェン ジャン

中華人民共和国 上海 カンチャオ タウン シュウヤン ロード 1028 セカンド ブランチ レーン ビルディング 96 ルーム 1601

(72)発明者 ゲアハート ケルブル

ドイツ連邦共和国 ゲアンスハイム アインズィードラーシュトラッセ 87

(72)発明者 ロレンツァ サルトレッリ

ドイツ連邦共和国 オーバー - ラムシュタット ケーニヒスベアガー シュトラッセ 14

(72)発明者 ホアスト ヒルトナー

ドイツ連邦共和国 ミュンスター リンシェヴェーク 29アー

(72)発明者 ファイシェン ワン

中華人民共和国 上海 長寧区 リンホン ロード レーン 168 ナンバー 2

(72)発明者 ミルコ ミヒェル

ドイツ連邦共和国 ドルトムント ペアゼベッカー シュトラッセ 12

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 AD11 AD32 BS10