

(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2006-519093

(P2006-519093A)

(43) 公表日 平成18年8月24日(2006.8.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 61/14 (2006.01)	BO1D 61/14 500	4D006
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02	
BO1J 38/00 (2006.01)	BO1J 38/00 301R	
BO1J 31/40 (2006.01)	BO1J 31/40 Z	
BO1J 31/24 (2006.01)	BO1J 31/24 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-501848 (P2006-501848)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月13日 (2004.2.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月19日 (2005.10.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/001419
 (87) 国際公開番号 W02004/076039
 (87) 国際公開日 平成16年9月10日 (2004.9.10)
 (31) 優先権主張番号 10308111.9
 (32) 優先日 平成15年2月26日 (2003.2.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504109610
 バイエル・テクノロジー・サービシーズ・
 ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテ
 ル・ハフツング
 Bayer Technology Se
 rvices GmbH
 ドイツ連邦共和国51368レーフェルク
 ーゼン
 (74) 代理人 100086405
 弁理士 河宮 治
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100107180
 弁理士 玄番 佐奈恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒から溶解した形態またはコロイド形態の固体を分離する方法

(57) 【要約】

本発明は、膜を用いることによって、溶解した形態および/またはコロイド形態で存在する固体、より詳細には触媒を、非水溶媒の溶液から分離する方法に関する。かかる方法では、疎水性コーティングが施され、平均の最大孔サイズが30nmの膜に対して当該溶液を透過させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜を用いることによって、溶解した形態および/またはコロイド形態で存在する固体、特に触媒を、非水溶媒の溶液、特に有機溶媒の溶液から分離する方法であって、

疎水性コーティングが施され、30 nm以下の平均孔サイズ(平均直径)を有する膜に該溶液を通すことを特徴とする方法。

【請求項 2】

膜は、多孔質膜であり、好ましくは無機膜であり、より好ましくは Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 またはそのような酸化物の混合物に基づいたセラミック膜であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

膜の平均孔サイズは、20 nm以下であり、好ましくは2 nm~10 nmであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

膜表面をシランと反応させることによって疎水性コーティングが形成されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

非水溶媒は、アルコール(特にメタノールおよびエタノール)、エーテル(特にテトラヒドロフラン)、芳香族炭化水素(特にシクロベンゼンおよびトルエン)およびハロゲン化されていてよい脂肪族炭化水素(特にジクロロメタン)から成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

溶液は、均一および/またはコロイド状に溶解した触媒を含み、

特に、有機金属錯体化合物、該有機金属錯体化合物のリガンドならびに元素周期表の I V A 族、V A 族、V I A 族、V I I A 族、V I I I A 族および I B 族の元素(特に、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウム)の錯体化合物から成る群から選択される触媒を含み、

特に好ましくは、Ru-BINAP、Pd-BINAP、Rh-EtDUPHOS、または、トリフェニルホスフィンとパラジウムもしくはロジウムとの錯体化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 7】

-20 ~ 200 の温度、好ましくは0 ~ 150 の温度で分離を行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

膜にかかる圧力差(膜間圧力差)が2000 ~ 40000 hPaであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、膜を用いることによって、非水溶媒の溶液から、溶解した形態又はコロイド形態で存在する固体を分離する方法に関する。

40

【0002】

膜を用いることによって、溶解した形態で存在する小さい分子および中程度のサイズの分子を水溶液から分離する方法は、従来技術として欧州特許(E P - A 1) 第 1 1 1 8 6 8 3 号で既に知られている。欧州特許第 1 1 1 8 6 8 3 号には、セラミック材料、ポリマー材料または金属材料から成る膜を用いて、水溶液中の金属、水溶液中に部分的に溶解した他の固体、または、水溶液中に完全に溶解した固体を分離することが記載されている。

【0003】

現在、ナノ濾過無機膜に対して用いられるアルミナまたは酸化チタンを含んで成るセラミック膜は、1 nm未満の孔サイズを有するように製造することが可能となっている。化

50

学的安定性、機械的安定性および熱的安定性に起因して、かかる微多孔質セラミック膜は、幅広い潜在的用途を有している。それについては、プーフルス (P u h l f u e r s s) らの J . M e m b r . S c i . 1 7 4 [2 0 0 0] 第 1 2 3 頁 ~ 第 1 3 3 頁 により詳細に記載されている。なお、かかる文献は、500 g / m o l 未満の分画分子量 (または分離特性、c u t o f f) を有し、水性媒体中にて純物質の流速が 2 0 l / (h m² b a r) までとなる膜の特性にも関係している。

【0004】

小さい分子および中程度のサイズの分子 (3 0 0 ~ 1 0 0 0 g / m o l) に関しては、反応溶液からの触媒の分離が特に関心が持たれている。触媒反応の反応生成物は、透過性を有する必要がある。つまり、触媒反応の反応生成物は、妨げられることなく膜を通らなければならない。

10

【0005】

触媒プロセスでは、触媒は殆ど消費されないか、または、触媒が全く消費されないので、理論的には所望の期間で触媒を使用することができる。通常考えられる問題としては、実験の間で生じる触媒の損失、例えば反応生成物を分離する際の触媒の損失である。かかる損失を抑えることができるなら、プロセス・コストの実質的な低下につながることになる。

【0006】

公開された欧州特許 (E P - A 1) 第 0 2 6 3 9 5 3 号の明細書には、触媒系成分のロジウム錯体化合物を水溶液から分離により保持することが記載されている。それによると、ポリマー膜を用いて触媒を分離している。ポリマー膜の材料は、酢酸セルロースである。

20

【0007】

米国特許 (U S - A) 第 5 6 8 1 4 7 3 号には、有機ポリマー膜 (P D M S を含んで成る有機ポリマー膜) を用いることによって、有機溶媒中に溶解した金属錯体触媒 (均一触媒反応をもたらす触媒) およびそのリガンド (または配位子) を、その有機溶媒から分離するプロセスが記載されている。

【0008】

プロセス中に触媒を保持する (または留める) ために、触媒の態様を変える手法を用いることがある。ポリマーを用いて酵素の作用態様およびサイズを模倣したものであって、モル質量が増した触媒、 dendrimer または「ケムザイム (c h e m z y m e) 」については多くの文献が存在する。例えば、W o e l t i n g e r らの A p p l i e d C a t a l y s i s A 2 2 1 [2 0 0 1] 第 1 7 1 頁 ~ 第 1 8 5 頁 および L a u e らの A d v . S y n t h . C a t a l . 3 4 3 (6 - 7) [2 0 0 1] 第 7 1 1 頁 ~ 第 7 2 0 頁 が挙げられる。このように酵素の作用態様およびサイズを模倣して触媒のモル質量が増すと、膜を透過する生成物と保持される触媒との間でサイズ差が生じ、膜の選択性が十分なものとなる。なお、これに関する不利益な点は、触媒に対して化学的な変性が必然的に生じてしまうことである。

30

【0009】

モル質量が増した触媒を保持する上述のプロセスでは、特にポリマー膜が用いられる。しかしながら、V a n d e r B r u g g e n らの S e p . S c i . T e c h n . 3 7 (4) [2 0 0 2] 第 7 8 3 頁 ~ 第 7 9 7 頁 に記載されているように、長期の試験に対しては、かかるポリマー膜の溶媒安定性が不十分である。

40

【0010】

更に、有機溶媒中ではポリマー膜が膨潤することがあり、分離プロセスにとって望まない副作用をもたらされる。

【0011】

公開された欧州特許 (E P - A 2) 第 1 0 8 8 5 8 7 号の明細書には、モル質量が増加した形態の溶解触媒を有機溶媒中で保持するセラミック膜についての記載がある。触媒が大きくなるので、排出される生成物と保持される触媒との間のサイズ差は増加する結果と

50

なっている。更に、多孔質壁が溶媒で湿ったとしても機能が損なわれないという良好な保持力は、より大きい孔によって達成することができる。

【0012】

しかしながら、セラミック膜は、膜を通る材料の流速が工業的な条件を満たす場合にのみ経済的に実際に使用できる。

【0013】

国際特許公報(WO)第2001/07157号A1には、3nm未満の孔サイズを有し、溶解した金属錯体触媒およびそのリガンドを有機溶媒から分離するナノポーラス膜が記載されている。かかるセラミック膜を通る流速は不十分なものである。ツル(J. Membr. Sci. 185(2001)第253頁~第261頁)らは、SiO₂/ZrO₂膜の挙動について研究している。SiO₂/ZrO₂膜は、1nm~5nmの孔サイズを有している。かかる膜も同様に、水性溶媒で達成され得る流れを達成できない。

10

【0014】

独自の研究により、上述の挙動の原因は、セラミックの微少孔の親水性が強いことに起因しており、それは、水または水酸基が酸化表面(oxidic surface)にくっつくことに基づくことを見出した。微少孔では、有機溶媒分子が通ることができない。従って、孔全体で僅かな割合を占めるにすぎない大きい孔および/または欠陥部(defect)を介して輸送が行われることになる。かかる大きい孔または欠陥部で保持できるものは、膜の平均孔サイズの孔で保持できるものよりも実質的に大きくなる。

【0015】

それゆえ、高い保持力および速い材料速度となるように固体(特に触媒)を有機溶媒から保持(または分離)できるプロセスが不足している現状にある。

20

【0016】

本発明の目的は、既知のプロセスの不利益な点を回避したプロセスであって、無機膜を用いて、溶解形態および/またはコロイド形態で存在する固体(特に触媒)を有機溶媒(または有機溶剤)の反応溶液から保持できると共に、生成物を含有した溶媒が妨げられずに膜を通ることができるプロセスを提供することである。なお、固体(触媒)のサイズは、できるだけ一定に維持することが必要である。

【0017】

疎水性が施され、水性溶液が通る際の流速よりも実質的に速い溶媒の流速を得ることができる膜を上述のプロセスで用いることによって、本発明の目的が達成される。驚くべきことに、膜にもよるが、1000g/mol未満の分子量のものが保持され、特定の場合では400g/mol未満の分子量のものが保持された。

30

【0018】

本明細書において、「保持」という用語は、有機溶媒中に溶解していたある分子量を有する成分が少なくとも90%程度保持されることを意味する。

【0019】

本発明は、膜を用いることによって、溶解した形態および/またはコロイド形態で存在する固体、特に触媒を、非水溶媒(または非水溶剤)の溶液、特に有機溶媒(または有機溶剤)の溶液から分離する方法であって、

40

疎水性コーティングが施され、30nm以下の平均孔サイズ(孔の平均直径)を有する膜に該溶液を通すことを特徴とする方法に関する。

【0020】

膜は、好ましくは多孔質膜であり、より好ましくは無機膜であり、更に好ましくは、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂もしくはSiO₂またはそのような酸化物の混合物に基づいたセラミック膜である。

【0021】

膜の平均孔サイズは、特に20nm以下であり、好ましくは2nm~10nm、より好ましくは2nm~5nmである。

【0022】

50

膜の有効領域の平均孔サイズが、分離される触媒の平均分子サイズよりも小さく、かつ、通される生成物の寸法よりも大きくなるように、孔サイズが便宜上選択される。

【0023】

膜は、好ましくは多層構造（または複数の層から成る構造）を有している。特に、膜は、少なくとも2層（特定の場合では少なくとも3層）から成る非対称な膜である。例えば、3層構造では、基板層は、特に数ミリメートルの厚さとなっており、平均径1～10 μmの孔、好ましくは3～5 μmの孔を有した粗い目を有している一方、基板層の上に設けられる中間層は、特に10～100 μmの厚さを有しており、3～100 nmの孔サイズ（平均孔直径）を有しており、分離層は、特に0.5～2 μmの厚さを有しており、平均直径が0.9～30 nmの孔を有している。かかる膜の利点は、欠陥がほとんど無く一様な構造となっている点である。

10

【0024】

膜上には、好ましくはシランによって疎水性コーティングが施されている。

【0025】

疎水性を付与するため、膜表面を、一般式 $R_1 R_2 R_3 R_4 Si$ で表されるシランと反応させることが適当である。この場合、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つ以上かつ3つ以下が、加水分解可能基（hydrolyzable group）、例えば -Cl、-OCH₃ もしくは -O-CH₂-CH₃ であり、ならびに/または、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つ以上かつ3つ以下が、非加水分解基（nonhydrolyzable group）、例えばアルキル基もしくはフェニル基であり、また、更なる疎水性効果のために好ましくは少なくとも部分的にフッ素化され得る非加水分解置換基である。

20

【0026】

撥水剤を使用したセラミック膜の変性は、撥水剤の溶液中に膜を浸漬させることによって液相で行うことができ、または、キャリアー・ガス（例えばN₂ または希ガス）を用いてガス相で膜に撥水剤流れを接触させることによって行うことができる。

【0027】

非水溶媒は、特に有機溶媒であって、特に好ましくは、アルコール（特にメタノールおよびエタノール）、エーテル（特にテトラヒドロフラン）、芳香族炭化水素（特にシクロベンゼンおよびトルエン）およびハロゲン化されていてよい脂肪族炭化水素（特にジクロロメタン）から成る群から選択される。

30

【0028】

好ましいプロセスにおいて、溶液には、均一に溶解した触媒および/またはコロイド形態で存在する触媒が含まれており、特に、有機金属錯体化合物および該有機金属錯体化合物のリガンドから成る群から選択される触媒、特に好ましくはRu-BINAP、Pd-BINAP、Rh-EtDUPHOA）、または、トリフェニルホスフィンとパラジウムもしくはロジウムとの錯体化合物（例えば、Pd(OAc)₂(PPh₃)₂）が含まれている。

【0029】

更に好ましい適当な触媒は、元素周期表のIV A族、V A族、VI A族、VII A族、VII I A族またはIB族の元素（特に好ましくは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムまたはイリジウム）から成る錯体化合物から選択される。かかる錯体化合物のリガンドは、付加的にアルキル化またはアリール化してもよい。

40

【0030】

溶液からの固体の分離は、-20～200の温度、特に好ましくは0～150の温度で実施されることが好ましい。

【0031】

好ましい方法では、膜にかかる圧力差（膜間圧力差）が2000～40000 hPaである。

【0032】

50

出発原料およびパラメーターの選択に依存するが、本発明の方法を用いると、250 g / mol ~ 1000 g / mol (溶媒に応じて変わる)の分子量を有する材料が保持される。

【0033】

本発明は、触媒を保持(または分離)するのに特に適しており、溶解した形態またはコロイド形態で存在する触媒を反応容器内に保持する一方、反応生成物を反応容器から除去する(特に連続的に除去する)反応を実施するのに用いることが適当である。従って、損失を最小限にすることができ、好ましくない触媒を含まない生成物が得られることになる。

【0034】

更に、触媒は、溶解したフラクションと溶解していないフラクションとから成る混合物として存在し得る。

【0035】

本発明の方法は、経済的な観点で特に魅力的である。なぜなら、ファインケミカル、少量の高価な生成物、および多量に生成される化学品の場合、触媒というものは高価となるからである。あるプロセスでは、例えば、触媒のリサイクル使用を行わなければ、経済的にプロセスを遂行または操作できない。

【0036】

本発明の方法は、有機溶媒中で小さい分子を濃縮させることが可能である。

【0037】

更に、高純度の生成物が必要とされる製薬業界およびバイオテクノロジー業界において、有効成分の溶液を濃縮および精製するのに本発明の方法が適当である。また、他の精製法と組み合わせてもよく、例えばクロマトグラフィー法と本発明の方法とを組み合わせてもよい。

【0038】

以下にて、図面を参照しながら、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。なお、実施例は、本発明を制限するものでない。

【0039】

実施例

純物質の流速を測定するために、対応する溶媒が受け器1(図1参照)に導入される。モジュール3には膜4が設けられている。溶液は、ポンプ2によって移送され、圧力が加えられて膜4上にクロス流れとなって移送される。透過液5および濃縮液6からのサンプルを定期的な間隔で採って、比流速($\text{kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$)を測定した。

【0040】

膜4の分画分子量(または分離特性)を調べるために、処方1~10(表1参照)に従って溶液が調製され、同様に受け器1に導入される。実施手順は、上記手順に相当する。GPC分析によってサンプルを測定することによって、用いられた物質のサンプル中の含量を求める。

【0041】

実施例1：純物質の流速の測定

以下の装置を用いた：

受器1：容積5 l、ステンレス鋼製、40000 hPaまでの圧力に耐える耐圧特性

ポンプ2：ガーザー(Garther)から市販されているギアポンプ

【0042】

実施例1の実験は、上述のユニット(図1)で実施した。

【0043】

本実施例では、種々の膜(A~D)を用いた場合の種々の溶媒に関する、純物質の流速を測定した。孔サイズまたは分画分子量、および、表面特性の点で異なる膜を用いた。表2に、膜の正確な仕様を示す。表3には、実験パラメーターを示す。結果は表4に示す。

【0044】

10

20

30

40

50

表 4 は、種々の溶媒に関する純物質の流速を示している。

【0045】

膜 A は、平均孔サイズが直径 $3 \mu\text{m}$ の γ -アルミナを含んで成る多孔質基板、孔サイズが 5 nm の TiO_2 を含んで成る中間層、孔サイズが 0.9 nm の TiO_2 を含んで成る分離層から成っており、撥水性のコーティングは施されていない。膜 A では、水に対して $16.37 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、メタノールに対して $11.54 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、エタノールに対して $3.64 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、また、トルエンに対して $1.5 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られた。膜 B は、膜 A に相当する性質を有しており、 0.5% のトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン（以下にて「F6」
10
ともいう）でもって疎水性が施されており、膜合成の間で撥水剤が加えられて撥水性が施された膜である。膜 B は、膜 A よりも透過流速が減じられており、水に対して $10.44 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、メタノールに対して $3.12 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、また、トルエンに対しては $0.51 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られた。

【0046】

膜 C は、膜 A と同様の Al_2O_3 基板、孔サイズが 5 nm の TiO_2 を含んで成る中間層、および、孔サイズが 3 nm の ZrO_2 を含んで成る分離層から成る。撥水剤 F6 中に得られた膜を浸漬させることによって疎水性が施されたものである。膜 C では、水に対して $4.48 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、メタノールに対して 16.23
20
 $\text{kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、また、トルエンに対して $7.7 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られた。

【0047】

最後に、純物質の流速を膜 D を用いて測定した。膜 D は、膜 C に相当するものであるが、 0.5% のトリメチルクロロシラン（以下にて「M3」ともいう）で処理された膜である。膜 D では、水に対して $1.52 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、メタノールに対して $2.48 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られ、また、トルエンに対して $14.8 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ の流速が得られた。

【0048】

実施例 2：種々の溶媒に対する保持特性の測定

30

実施例 1 の装置およびユニット（図 1）を使用した。

【0049】

本実施例では、種々の膜を用いて、種々の溶媒中の種々の物質の保持（または分離）について測定を行った。物質および溶媒は、表 1 の処方 1 ~ 10 に従って調製した。孔サイズまたは分画分子量、および、表面特性の点で異なる膜を用いた（表 2 参照）。実験パラメーターを表 4 に示し、結果は表 5 に示す。

【0050】

膜 A は、水中のデキストランに対して $450 \text{ g} / \text{mol}$ の分画分子量を有し、また、水中の PEG（ポリエチレングリコール）に対して $470 \text{ g} / \text{mol}$ の分画分子量、および、メタノール中の PEG に対して $980 \text{ g} / \text{mol}$ の分画分子量を有していた。膜を透過
40
するトルエン流れを測定することができなかつたため、トルエンに関連する分画分子量は得られなかつた。

【0051】

膜 B は、水中のデキストランに対して $250 \text{ g} / \text{mol}$ の分画分子量を有し、メタノール中の PEG に対して $1000 \text{ g} / \text{mol}$ よりも大きい分画分子量を有していた。膜を透過するトルエン流れを測定することができなかつたため、トルエンに関連する分画分子量は得られなかつた。

【0052】

膜 C では膜を透過する水流れを測定できなかつたため、膜 C は、水中のデキストランに対する分画分子量は得られなかつた。そして、膜 C は、メタノール中の PEG に対して 1
50

000 g / mol の分画分子量を有し、トルエンに関連して500 g / mol の分画分子量を有していた。

【0053】

膜Dは、水中のデキストランに対して2000 g / mol よりも大きい分画分子量を有しており、メタノール中のPEGに対して2000 g / mol よりも大きい分画分子量、トルエンに関連して340 g / mol の分画分子量を有していた。

【0054】

実施例3：トルエン中の触媒反応の測定

実施例1の装置およびユニット(図1)を用いた。本実施例では、ユニットに膜Dを用いた。分離される混合物は、2.5 l のトルエン、0.132 g / l の濃度でトルエン中に溶解しているBINAP(2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル)、および、0.0929 g / l の濃度のPd₂(dba)₃(トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム)から成る。少なくとも729 g / mol の分子量を有する錯体化合物Pd-BINAPは、かかる混合物中で形成され、触媒物質として保持される。表3に、正確な実験パラメーターを示す。

10

【0055】

1.1 kg / (h · m² · bar) のトルエン流速のもと、均一に溶解した錯体触媒Pd-BINAPが99.3%の程度まで保持された。

【0056】

実施例1および実施例2は、セラミック膜が非常に親水性を有していることを示している(膜A参照)。このことは、水の流速が大きいこと及び水溶液中でデキストランに対する分画分子量が良好であることから明らかである。流速および分画分子量は、溶媒の極性が増加するに伴って減少する。トルエンの場合の分画分子量は測定することができなかった。なぜなら、膜の孔壁の強い親水性によって孔壁がトルエンで湿ることがなく、膜孔内をトルエンが流れることが全くできないからである。

20

【0057】

撥水剤を用いて0.9 nmの孔サイズを有する膜(膜A)が処理される場合、水の流速は減少するものの、孔壁の処理に起因して有効孔サイズが減少したために、トルエンおよびポリスチレンの場合の分画分子量は測定することができなかった。トルエン分子自体は、そのサイズに起因して保持される。

30

【0058】

かかる問題を克服するために、対応するより大きな孔径を有する膜(膜CではdP = 3 nm)を使用し、その膜に疎水性を施した(0.5%のF6を含んだ膜Cおよび0.5%のM3を含んだ膜D)。その結果、7.7 kg / (h · m² · bar)と水の流速が大幅に減少すると共に、14.8 kg / (h · m² · bar)とトルエンの流速が増加した。従って、セラミック膜の場合であっても有機溶媒の流速は大きかった。

【0059】

実施例3では、最後に言及した膜の1つ(膜D)を選択して、触媒実験を行った。触媒錯体が99.3%保持され、かかる膜の実施可能性(または操作可能性)が示された。実施例3の流速は小さいものの、保持率が高い結果が得られた。これは、より大きい孔および欠陥孔を通る移送が行われたことに起因しており、かかる膜を用いることによって、経済的に操作できるプロセスがもたらされることになる。

40

【0060】

実施例4：触媒を反応溶液から保持する際の保持率の測定

実施例1の装置およびユニット(図1)を用いた。本実施例において、Dタイプの膜(表2参照)をユニットに用いた。

【0061】

まず、純粋なトルエンが膜を透過する際の流速を測定した。流速は、20 の温度で5.66 l / (h · m² · bar)であり、膜間の圧力差(TMP)は4~8バールであった。

50

【0062】

触媒 Pd - BINAP を反応溶液から保持する際の保持率を測定した。

【0063】

反応溶液には、2 l のトルエン、75 g / l の濃度の出発原料の p - プロモトリフルオロメチルベンゼン (分子量 225.01 g / mol、出発原料 1)、58.885 g / l の濃度のアニリン (分子量 93.13 g / mol、出発原料 2)、42 g / l のナトリウム - t - ブチレート、更に、0.8544 g / l の濃度の触媒成分の BINAP、および、0.573 g / l の濃度の触媒成分の Pd₂(dba)₃ が含まれている。かかる反応溶液では、錯体化合物 Pd - BINAP が形成された。なお、この錯体化合物が触媒に相当しており、その分子量は少なくとも 729 g / mol であった。

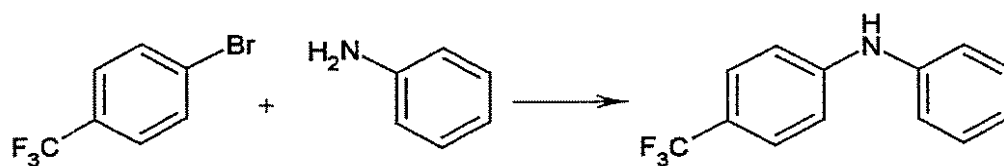
10

【0064】

以下の反応の終了後、19.5 の温度および 10 バールの膜間圧の条件下、上述の膜を用いて反応溶液を濾過した。

【0065】

【化 1】



20

【0066】

4.5 l / (h · m² · bar) のトルエン流速のもと、均一に溶解した触媒 Pd - BINAP が少なくとも 94.5 % 程度まで保持された。生成物 (分子量 237.23 g / mol) が平均して 15 % 未満保持された。出発原料のアニリンおよび p - プロモトリフルオロメチルベンゼンは保持されなかった (保持率 0%)。

【0067】

実施例 4 では、触媒を再生するためのプロセスに対して膜を用いることができることが示された。生成物は、連続的に排出することが可能であった。

30

【0068】

【表 1】

表1：実施例1および実施例2に対する処方

処方	溶剤	出発原料	モル質量 g/mol	濃度 g/l	
1	水	グルコース	180.2	0.976	10
		デキストラン 1500	1 500	0.972	
		デキストラン 6000	6 000	0.97	
2	水	グルコース	180.2	0	
		ラクトース	324.3	0.37	
		デキストラン 1500	1 500	0.63	
		デキストラン 6000	6 000	0.87	
		デキストラン 15000-20000	15 000-20 000	0.63	
		デキストラン 70000	70 000	0.49	
3	水	グルコース	180.2	0.54	20
		ラクトース	324.3	0.46	
		デキストラン 1500	1 500	0.81	
		デキストラン 6000	6 000	0.91	
		デキストラン 15000-20000	15 000-20 000	0.41	
4	水	ポリエチレングリコール 1000	1 000	0.5	30
		ポリエチレングリコール 1500	1 500	0.5	
		ポリエチレングリコール 2000	2 000	0.5	
		ポリエチレングリコール 3000	3 000	0.5	
5	メタノール	ポリエチレングリコール 1000	1 000	0.5	
		ポリエチレングリコール 1500	1 500	0.5	
		ポリエチレングリコール 2000	2 000	0.5	
		ポリエチレングリコール 3000	3 000	0.5	
6	メタノール	ポリエチレングリコール 300	300	0.46	40
		ポリエチレングリコール 600	600	0.45	
		ポリエチレングリコール 1500	1 500	0.55	
		ポリエチレングリコール 2000	2 000	0.79	
		ポリエチレングリコール 3000	3 000	0.57	

処方	溶剤	出発原料	モル質量 g/mol	濃度 g/l	
7	メタノール	ポリエチレングリコール 300	300	0.23	
		ポリエチレングリコール 1000	1 000	0.32	
		ポリエチレングリコール 2000	2 000	0.30	
		ポリエチレングリコール 3000	3 000	0.25	
		ポリエチレングリコール 6000	6 000	0.29	10
		ポリエチレングリコール15000	15 000	0.26	
		ポリエチレングリコール35000	35 000	0.23	
8	エタノール	ポリエチレングリコール 1000	1 000	0.5	
		ポリエチレングリコール 1500	1 500	0.5	
		ポリエチレングリコール 2000	2 000	0.5	
		ポリエチレングリコール 3000	3 000	0.5	20
9	トルエン	ポリスチレン 500	500	1	
		ポリスチレン 1000	1 000	1	
		ポリスチレン 2000	2 000	1	
10	トルエン	ポリスチレン 400	400	1	
		ポリスチレン 500	500	1	
		ポリスチレン 1000	1 000	1	
		ポリスチレン 2000	2 000	1	30
		ポリスチレン 5000	5 000	1	

【表 2】

表2：膜

膜	中間層	活性層	焼結処理温度	疎水性の付与	接触角特性
A	TiO ₂ , 5 nm	TiO ₂ , 0.9 nm	400°C	なし	< 10°
B	TiO ₂ , 5 nm	TiO ₂ , 0.9 nm	400°C	膜合成の間で 0.5%のF6を 添加	48°
C	TiO ₂ , 5 nm	ZrO ₂ , 3 nm	400°C	膜合成後にF6 に浸漬	95°
D	TiO ₂ , 5 nm	ZrO ₂ , 3 nm	400°C	膜合成後にM3 に浸漬	38°

10

20

【 0 0 7 0 】

30

【表 3】

表3：実験パラメーター

実施例	膜					実験パラメーター	
	No.	面積 m ²	孔サイズ nm	分画分子量 (R = 90%) 疎水性が施さ れる前での水 中のデキスト ラン g/mol	材質	TMP bar	温度 °C
1	A	0.0047	0.9	450	TiO ₂	4	23
1	B	0.0047	0.9	450	TiO ₂ 疎水性処理	4	23
1	C	0.0047	3.0	1 000	TiO ₂ /ZrO ₂ 疎水性処理	4	23
1	D	0.0047	3.0	> 2 000	TiO ₂ /ZrO ₂ 疎水性処理	5-8	30
2	A	0.0047	0.9	450	TiO ₂	4-5	26
2	B	0.0047	0.9	450	TiO ₂ 疎水性処理	10	28
2	C	0.0047	3.0	1 000	TiO ₂ /ZrO ₂ 疎水性処理	3-5	30
2	D	0.0047	3.0	> 2 000	TiO ₂ /ZrO ₂ 疎水性処理	8	28
3	D	0.047	3.0	> 2 000	TiO ₂ /ZrO ₂ 疎水性処理	9-10	24-28

10

20

30

40

【表 4】

表4：種々の溶剤に対する純物質の流速
(n. d=流れがなかったために測定不可)

実施例1 膜	純物質の流速			
	水 kg/(h·m ² ·bar)	メタノール kg/(h·m ² ·bar)	エタノール kg/(h·m ² ·bar)	トルエン kg/(h·m ² ·bar)
A	16.37	11.54	3.64	1.5
B	10.44	3.12	n.d.	0.51
C	4.48	16.23	n.d.	7.7
D	1.52	2.48	n.d.	14.8

10

【0072】

20

【表 5】

表5: 溶媒中の種々の物質に対する分画分子量

実施例2 膜	分画分子量		実験中の 流速		調製		水	R=90% における水中の ポリエチレン グリコール g/mol	処方	R=90% における メタノール中の ポリエチレン グリコール g/mol	メタノール kg/(h·m ² ·bar)	処方
	R=90% における水中の デキストラン g/mol	水 kg/(h·m ² ·bar)	水 kg/(h·m ² ·bar)	処方	処方							
A	450	5.91	1	470	15.23	3	980	3.94	5			
B	250	7.28	3	実験せず			> 1 000	4.14	6			
C	流れがなかつたために測定不可	流れなし	2	実験せず			1 000	4.05	7			
D	> 2 000	2.58	3	実験せず			> 2 000	3.0	7			

10

20

30

40

50

実施例2 膜	R=90%における エタノール中の ポリエチレン グリコール g/mol	エタノール kg/(h·m ² ·bar)	処方	R=90%における トルエン中の ポリスチレン g/mol	トルエン kg/(h·m ² ·bar)	処方
A	流れがなかったために 測定不可	0.71	8	流れがなかったために 測定不可	0.49	9
B	実験せず			流れがなかったために 測定不可	0.31	10
C	実験せず			500	4.23	10
D	実験せず			340	2.04	10

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

【 図 1 】 図 1 は、実施例で使用された分離装置の模式図を示す。

【 図 1 】

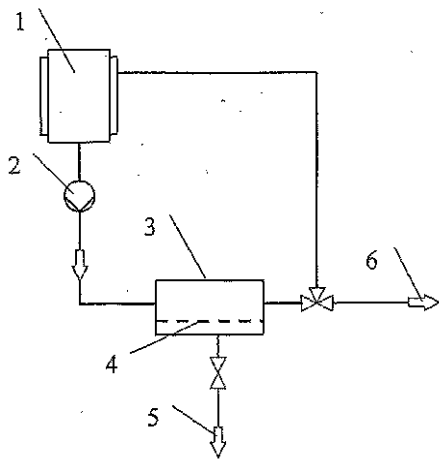


Fig. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D61/14 B01J8/00		
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) IPC 7 B01D B01J		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 088 587 A (DEGUSSA) 4 April 2001 (2001-04-04) cited in the application page 2, line 52 - page 4, line 4	1-5
A	US 5 288 818 A (SARTORI GUIDO ET AL) 22 February 1994 (1994-02-22) claim 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 January 2000 (2000-01-31) & JP 11 285625 A (TORAY IND INC), 19 October 1999 (1999-10-19) abstract	1
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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		Date of mailing of the international search report
15 July 2004		26/07/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/07157 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application page 6, line 24 - page 7, line 17	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/001419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1088587	A	04-04-2001	DE 19947505 A1	05-04-2001
			EP 1088587 A2	04-04-2001
			JP 2001158752 A	12-06-2001
			US 6472571 B1	29-10-2002
US 5288818	A	22-02-1994	US 5215667 A	01-06-1993
			WO 9421377 A1	29-09-1994
			BR 9206380 A	12-09-1995
			DE 69216618 D1	20-02-1997
			DE 69216618 T2	28-05-1997
			EP 0599885 A1	08-06-1994
			JP 6510038 T	10-11-1994
			WO 9304029 A1	04-03-1993
JP 11285625	A	19-10-1999	NONE	
WO 0107157	A	01-02-2001	US 6252123 B1	26-06-2001
			AU 5921800 A	13-02-2001
			WO 0107157 A1	01-02-2001

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001419

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D61/14 B01J8/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01D B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 088 587 A (DEGUSSA) 4. April 2001 (2001-04-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 4	1-5
A	US 5 288 818 A (SARTORI GUIDO ET AL) 22. Februar 1994 (1994-02-22) Anspruch 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 01, 31. Januar 2000 (2000-01-31) & JP 11 285625 A (TORAY IND INC), 19. Oktober 1999 (1999-10-19) Zusammenfassung	1
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Juli 2004	26/07/2004	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Clement, J-P	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/001419

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/07157 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 17 -----	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001419

Im Rechenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1088587 A	04-04-2001	DE 19947505 A1	05-04-2001
		EP 1088587 A2	04-04-2001
		JP 2001158752 A	12-06-2001
		US 6472571 B1	29-10-2002
US 5288818 A	22-02-1994	US 5215667 A	01-06-1993
		WO 9421377 A1	29-09-1994
		BR 9206380 A	12-09-1995
		DE 69216618 D1	20-02-1997
		DE 69216618 T2	28-05-1997
		EP 0599885 A1	08-06-1994
		JP 6510038 T	10-11-1994
		WO 9304029 A1	04-03-1993
JP 11285625 A	19-10-1999	KEINE	
WO 0107157 A	01-02-2001	US 6252123 B1	26-06-2001
		AU 5921800 A	13-02-2001
		WO 0107157 A1	01-02-2001

 フロントページの続き

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

(72) 発明者 グレゴール・ドゥトツィアック

ドイツ連邦共和国デー - 5 3 1 7 7 ボン、マックス - フランツ - シュトラーセ 4 番

(72) 発明者 アンドレアス・ニッケル

ドイツ連邦共和国デー - 5 8 3 0 0 ヴェッター、リュートゲ・ファルナイ 1 0 番

(72) 発明者 ケルスティン・パウムアルト

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 2 7 7 ヴッパータール、フリートホーフシュトラーセ 1 2 番

(72) 発明者 マルティナ・ムッター

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 3 ケルン、ハッケトイヤー・シュトラーセ 5 2 番

(72) 発明者 オラフ・スタンゲ

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 6 7 0 ケルン、クレーフェルダール・シュトラーセ 6 0 番

(72) 発明者 ラファエル・ヴァルジッツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 5 1 3 6 エッセン、アールフェルトシュトラーセ 6 3 番

F ターム(参考) 4D006 GA07 HA41 KE06Q KE16Q MA03 MA06 MA22 MB10 MC03 NA54

PB13 PB70