

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成28年1月14日(2016.1.14)

【公表番号】特表2014-534252(P2014-534252A)

【公表日】平成26年12月18日(2014.12.18)

【年通号数】公開・登録公報2014-070

【出願番号】特願2014-542866(P2014-542866)

【国際特許分類】

C 0 7 D 323/06 (2006.01)

C 0 8 G 2/10 (2006.01)

C 0 7 D 323/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 323/06

C 0 8 G 2/10

C 0 7 D 323/00

【手続補正書】

【提出日】平成27年11月19日(2015.11.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオウ含有有機化合物を含む液体媒体とホルムアルデヒド源とを触媒の存在下で接触させる工程；およびホルムアルデヒド源を少なくともある程度は環状アセタールに転化させる工程；を含む環状アセタールの製造方法。

【請求項2】

i)a)ホルムアルデヒド源、b)非プロトン性化合物、およびc)触媒、を含む液体反応混合物を作製する工程；ならびにii)ホルムアルデヒド源を環状アセタールに転化させる工程；を含む環状アセタールの製造方法。

【請求項3】

イオウ含有有機化合物が、1パールでの測定にて140 以上の、さらに好ましくは160 以上の、特に180 以上の沸点を有する、請求項1に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、1パールでの測定にて140 以上の、さらに好ましくは160 以上の、特に180 以上の沸点を有する、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

イオウ含有有機化合物が、25 での測定にて15超の、好ましくは20超の、さらに好ましくは25超の、そして特に30超の相対静的誘電率を有する、請求項1または3に記載の製造方法、あるいは25 での測定にて15超の、好ましくは20超の、さらに好ましくは25超の、そして特に30超の相対静的誘電率を有する、請求項2または3に記載の製造方法。

【請求項5】

反応中に、30%超の、好ましくは50%超の、そして特に80%超のホルムアルデヒド源が1種以上の環状アセタールに転化される、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

液体媒体が、少なくとも20重量%の、好ましくは少なくとも40重量%の、さらに好ましくは少なくとも60重量%の、最も好ましくは少なくとも80重量%の、そして特に少なくとも90重量%のイオウ含有有機化合物を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法

。

【請求項 7】

イオウ含有有機化合物が、有機スルホキシド、有機スルホン、有機スルホン酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項1および3～6のいずれか一項に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、有機スルホキシド、有機スルホン、有機スルホン酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項2～6のいずれか一項に記載の製造方法。

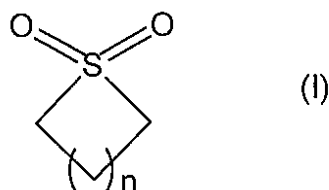
【請求項 8】

イオウ含有有機化合物が、環式もしくは脂環式有機スルホキシド、脂環式もしくは環式スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項1および3～7のいずれか一項に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、環式もしくは脂環式有機スルホキシド、脂環式もしくは環式スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項2～7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法であって、イオウ含有有機化合物が式(I)

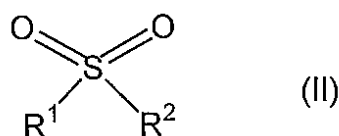
【化 1】



(式中、nは1～6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる、1つの以上の置換基が必要に応じて置換されていてもよい)で示される、前記請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法；または

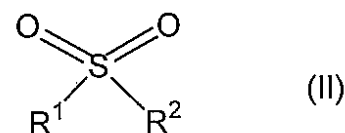
請求項1および3～8のいずれか一項に記載の製造方法であって、イオウ含有有機化合物が式(II)

【化 2】



(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホンである、前記請求項1および3～8のいずれか一項に記載の製造方法、あるいは請求項2～8のいずれか一項に記載の製造方法であって、非プロトン性化合物が式(II)

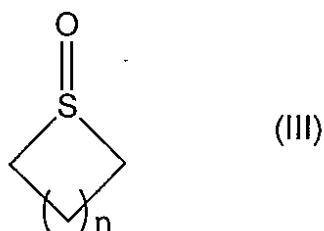
【化 3】



(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホンである、前記請求項2～8のいずれか一項に記載の製造方法；または

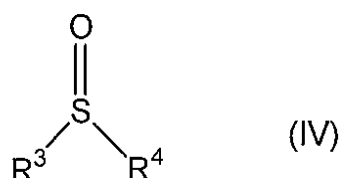
請求項1および3～8のいずれか一項に記載の製造方法であって、イオウ含有有機化合物が式(III)

【化 4】



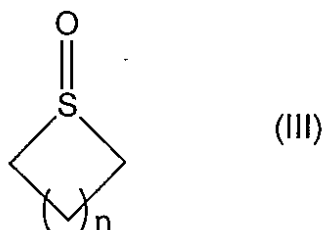
(式中、nは、1～6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる1つ以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示される、またはイオウ含有有機化合物が式(IV)

【化 5】



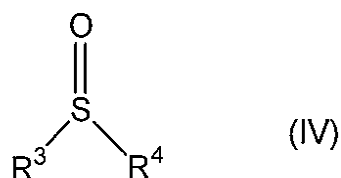
(式中、 R^3 と R^4 は、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホキシドである、前記請求項1および3～8のいずれか一項に記載の製造方法、あるいは請求項2～8のいずれか一項に記載の製造方法であって、非プロトン性化合物が式(III)

【化 6】



(式中、nは、1～6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる1つ以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示される、または非プロトン性化合物が式(IV)

【化 7】



(式中、 R^3 と R^4 は、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホキシドである、前記請求項2～8のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】

イオウ含有有機化合物がスルホランである、請求項1および3～9のいずれか一項に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物がスルホランである、請求項2～9のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 11】

ホルムアルデヒド源とイオウ含有有機化合物が均一相を形成する、請求項1および3～10のいずれか一項に記載の製造方法、あるいはホルムアルデヒド源と非プロトン性化合物が

均一相を形成する、請求項2～10のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項12】

反応によりトリオキサンとテトラオキサンが得られる、請求項1～11のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項13】

プロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、イオウ含有有機化合物、および触媒を含み、反応混合物が、イオウ含有有機化合物を、約25重量%～約90重量%の範囲の、好ましくは約25重量%～約75重量%の範囲の、そして特に約30重量%～約65重量%の範囲の量にて含む、請求項1および3～12のいずれか一項に記載の製造方法、あるいはプロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、非プロトン性化合物、および触媒を含み、反応混合物が、非プロトン性化合物を、約25重量%～約90重量%の範囲の、好ましくは約25重量%～約75重量%の範囲の、そして特に約30重量%～約65重量%の範囲の量にて含む、請求項2～12のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項14】

触媒が、トリフルオロメタンスルホン酸、過塩素酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、またはこれらの誘導体を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項15】

ホルムアルデヒド源が、約5重量%未満の、好ましくは約2重量%未満の、そして特に約1重量%未満の含水量を有する、請求項1～14のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項16】

ホルムアルデヒド源が、ホルムアルデヒドを含有するホルムアルデヒド水溶液を、約60重量%～約90重量%の、好ましくは約65重量%～約85重量%の量にて含む、請求項1～15のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項17】

プロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、イオウ含有有機化合物、および触媒を含み、反応混合物が、プロトン性化合物を、反応混合物の重量を基準として約20重量%未満の量にて、好ましくは約15重量%未満の量にて、さらに好ましくは約10重量%未満の量にて、そして特に約5重量%未満の量にて含有する、請求項1および3～16のいずれか一項に記載の製造方法、あるいはプロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、非プロトン性化合物、および触媒を含み、反応混合物が、プロトン性化合物を、反応混合物の重量を基準として約20重量%未満の量にて、好ましくは約15重量%未満の量にて、さらに好ましくは約10重量%未満の量にて、そして特に約5重量%未満の量にて含有する、請求項2～16のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項18】

環状アセタールを液体媒体から蒸留によって分離する工程をさらに含む、請求項1～17のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項19】

環状アセタールからポリオキシメチレンを製造する工程をさらに含む、請求項1～18のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項20】

ホルムアルデヒド源がガス状ホルムアルデヒドを含む、請求項1～19のいずれか一項に記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0151】

15. ホルムアルデヒド源、触媒、および非プロトン性化合物を含む液体反応混合物。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1] イオウ含有有機化合物を含む液体媒体とホルムアルデヒド源とを触媒の存在下で接触させる工程；およびホルムアルデヒド源を少なくともある程度は環状アセタールに転化させる工程；を含む環状アセタールの製造方法。

[2] i)a)ホルムアルデヒド源、b)非プロトン性化合物、およびc)触媒、を含む液体反応混合物を作製する工程；ならびにii)ホルムアルデヒド源を環状アセタールに転化させる工程；を含む環状アセタールの製造方法。

[3] イオウ含有有機化合物が、1パールでの測定にて140 以上の、さらに好ましくは160 以上の、特に180 以上の沸点を有する、[1]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、1パールでの測定にて140 以上の、さらに好ましくは160 以上の、特に180 以上の沸点を有する、[2]に記載の製造方法。

[4] イオウ含有有機化合物が、25 での測定にて15超の、好ましくは20超の、さらに好ましくは25超の、そして特に30超の相対静的誘電率を有する、[1]と[3]に記載の製造方法、あるいは25 での測定にて15超の、好ましくは20超の、さらに好ましくは25超の、そして特に30超の相対静的誘電率を有する、[2]または[3]に記載の製造方法。

[5] ホルムアルデヒド源が液体媒体中に溶解される、[1]～[4]の1つ以上に記載の製造方法。

[6] 反応中に、30%超の、好ましくは50%超の、そして特に80%超のホルムアルデヒド源が1種以上の環状アセタールに転化される、[1]～[5]の1つ以上に記載の製造方法。

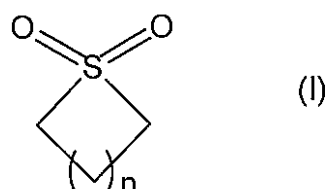
[7] 液体媒体が、少なくとも20重量%の、好ましくは少なくとも40重量%の、さらに好ましくは少なくとも60重量%の、最も好ましくは少なくとも80重量%の、そして特に少なくとも90重量%のイオウ含有有機化合物を含む、[1]～[6]の1つ以上に記載の製造方法。

[8] イオウ含有有機化合物が、有機スルホキシド、有機スルホン、有機スルホン酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、[1]と[3]～[7]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、有機スルホキシド、有機スルホン、有機スルホン酸エステル、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、[2]～[7]に記載の製造方法。

[9] イオウ含有有機化合物が、環式もしくは脂環式有機スルホキシド、脂環式もしくは環式スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、[1]と[3]～[8]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が、環式もしくは脂環式有機スルホキシド、脂環式もしくは環式スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、[2]～[8]に記載の製造方法。

[1 0] イオウ含有有機化合物が式(I)

【化 1 0】

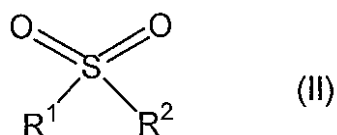


(式中、nは1～6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよいC₁-C₈アルキルから選ばれる、1つの以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示される、[1]～[9]の一項以上に記載の製造方法。

[1 1] イオウ含有有機化合物がスルホランである、[1]と[3]～[1 0]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物がスルホランである、[2]～[1 0]に記載の製造方法。

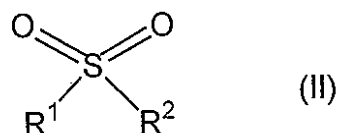
[1 2] イオウ含有有機化合物が式(II)

【化 1 1】



(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホンである、[1]と[3]~[11]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が式(II)

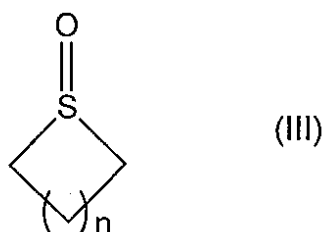
【化 1 2】



(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホンである、[2]~[11]に記載の製造方法。

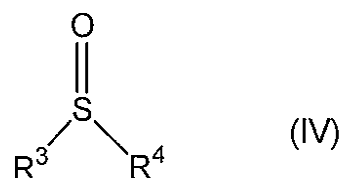
[13] イオウ含有有機化合物が式(III)

【化 1 3】



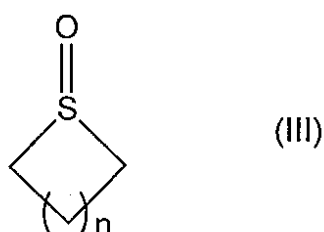
(式中、 n は、1~6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる1つ以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示されるか、またはイオウ含有有機化合物が式(IV)

【化 1 4】



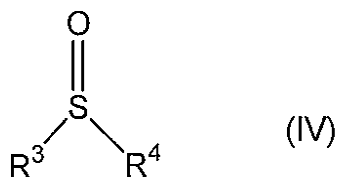
(式中、 R^3 と R^4 は、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホキシドである、[1]と[3]~[12]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が式(III)

【化 1 5】



(式中、nは、1～6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる1つ以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示されるか、または非プロトン性化合物が式(IV)

【化16】



(式中、 R^3 と R^4 は、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選ばれ、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルである)で示され、好ましくはジメチルスルホキシドである、[2]～[12]に記載の製造方法。

[14] 触媒が、プレステッド酸とルイス酸からなる群から選ばれる、[1]～[13]の一項以上に記載の製造方法。

[15] ホルムアルデヒド源とイオウ含有有機化合物が均一相を形成する、[1]と[3]～[14]に記載の製造方法、あるいはホルムアルデヒド源と非プロトン性化合物が均一相を形成する、[2]～[14]に記載の製造方法。

[16] 反応が、0 超の温度で、好ましくは0 ～150 の範囲の温度で、さらに好ましくは10 ～120 の範囲の温度で、さらに好ましくは20 ～100 の範囲の温度で、そして最も好ましくは30 ～90 の範囲の温度で行われる、[1]～[15]の一項以上に記載の製造方法。

[17] 反応によりトリオキサンとテトラオキサンが得られる、[1]～[16]の一項以上に記載の製造方法。

[18] イオウ含有有機化合物が極性化合物である、[1]と[3]～[17]に記載の製造方法、あるいは非プロトン性化合物が極性化合物である、[2]～[17]に記載の製造方法。

[19] プロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、イオウ含有有機化合物、および触媒を含み、反応混合物が、イオウ含有有機化合物を、約25重量%～約90重量%の範囲の、好ましくは約25重量%～約75重量%の範囲の、そして特に約30重量%～約65重量%の範囲の量にて含む、[1]と[3]～[18]に記載の製造方法、あるいはプロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、非プロトン性化合物、および触媒を含み、反応混合物が、非プロトン性化合物を、約25重量%～約90重量%の範囲の、好ましくは約25重量%～約75重量%の範囲の、そして特に約30重量%～約65重量%の範囲の量にて含む、[2]～[18]に記載の製造方法。

[20] 触媒と液体媒体とが均一状態である、[1]～[19]の一項以上に記載の製造方法。

[21] 触媒が、トリフルオロメタンスルホン酸、過塩素酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、またはこれらの誘導体を含む、[1]～[20]の一項以上に記載の製造方法。

[22] 触媒が、反応混合物中に、反応混合物の重量を基準として約0.01重量%～約5重量%の、好ましくは約0.05重量%～約2重量%の、そして特に約0.05重量%～約0.5重量%の量にて存在する、[19]に記載の製造方法。

[23] ホルムアルデヒド源が、約5重量%未満の、好ましくは約2重量%未満の、そして特に約1重量%未満の含水量を有する、[1]～[22]の一項以上に記載の製造方法。

[24] ホルムアルデヒド源が、ホルムアルデヒドを含有するホルムアルデヒド水溶液を、約60重量%～約90重量%の、好ましくは約65重量%～約85重量%の量にて含む、[1]～[23]の一項以上に記載の製造方法。

[25] プロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、イオウ含有有機化合物、および触媒を含み、反応混合物が、プロトン性化合物を、反応混合物の重量を基準とし

て約20重量%未満の量にて、好ましくは約15重量%未満の量にて、さらに好ましくは約10重量%未満の量にて、そして特に約5重量%未満の量にて含有する、[1]と[3]~[24]に記載の製造方法、あるいはプロセス進行時、反応混合物が、ホルムアルデヒド源、非プロトン性化合物、および触媒を含み、反応混合物が、プロトン性化合物を、反応混合物の重量を基準として約20重量%未満の量にて、好ましくは約15重量%未満の量にて、さらに好ましくは約10重量%未満の量にて、そして特に約5重量%未満の量にて含有する、[2]~[24]に記載の製造方法。

[26] 環状アセタールを液体媒体から蒸留によって分離する工程をさらに含む、[1]~[25]の一項以上に記載の製造方法。

[27] 環状アセタールからポリオキシメチレンを製造する工程をさらに含む、[1]~[26]の一項以上に記載の製造方法。

[28] ホルムアルデヒド源がポリオキシメチレンホモポリマーまたはポリオキシメチレンコポリマーを含む、[1]~[27]の一項以上に記載の製造方法。

[29] ホルムアルデヒド源がガス状ホルムアルデヒドを含む、[1]~[28]の一項以上に記載の製造方法。

[30] ホルムアルデヒド源がパラホルムアルデヒドを含む、[1]~[29]の一項以上に記載の製造方法。