

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6192651号
(P6192651)

(45) 発行日 平成29年9月6日 (2017.9.6)

(24) 登録日 平成29年8月18日 (2017.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 323/00 (2006.01)

C O 7 D 323/00

C O 7 D 323/06 (2006.01)

C O 7 D 323/06

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 18 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2014-542867 (P2014-542867)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月23日 (2012.11.23)
 (65) 公表番号 特表2015-500799 (P2015-500799A)
 (43) 公表日 平成27年1月8日 (2015.1.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/073540
 (87) 国際公開番号 W02013/076287
 (87) 国際公開日 平成25年5月30日 (2013.5.30)
 審査請求日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
 (31) 優先権主張番号 11190567.5
 (32) 優先日 平成23年11月24日 (2011.11.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 11190586.5
 (32) 優先日 平成23年11月24日 (2011.11.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 516243353
 セラニーズ・セールス・ジャーマニー・ゲ
 ーエムペーハー
 ドイツ国 6 5 8 4 3 ズルツバッハ (タ
 ウヌス), アム・ウニシスーパルク 1
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100106208
 弁理士 宮前 徹
 (74) 代理人 100120112
 弁理士 中西 基晴
 (74) 代理人 100098590
 弁理士 中田 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状アセタールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

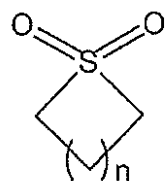
【請求項 1】

環状アセタールの製造方法であって、液体非プロトン性化合物を含む液体媒体とガス状ホルムアルデヒドとを接触させる工程
; および、

ガス状ホルムアルデヒドを環状アセタールに転化させる工程 ;

を含み、非プロトン性化合物が極性非プロトン性化合物であり、該非プロトン性化合物が
式 (I)

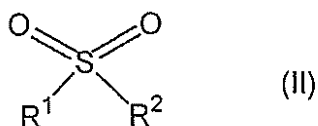
【化 1】



(I)

(式中、n は 1 ~ 6 の範囲の整数であり ; 環炭素原子が、分岐または非分岐であってよい
 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
式 (I I)

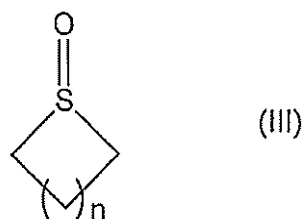
【化 2】



(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る) で示される；または

式 (I I I)

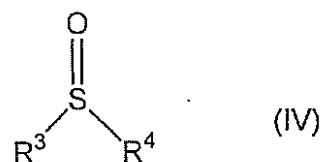
【化 3】



(式中、 n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり；環炭素原子が、分岐または非分岐であってよい 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

式 (I V)

【化 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る) で示される方法。

【請求項 2】

環状アセタールの製造方法であって、

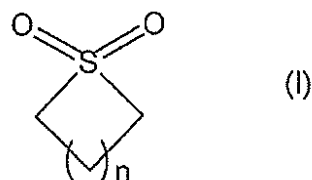
i) a) 極性非プロトン性化合物を含む液体媒体中のガス状ホルムアルデヒドと b) 触媒とを含む反応混合物を作製する工程；および

i i) ガス状ホルムアルデヒドを環状アセタールに転化させる工程、このとき該ガス状ホルムアルデヒドの該環状アセタールへの最終転化率が、初期ガス状ホルムアルデヒドを基準として 10 % 超である；

を含む方法であり、該非プロトン性化合物が

式 (I)

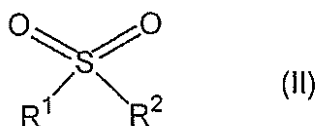
【化 5】



(式中、 n は 1 ~ 6 の範囲の整数であり；環炭素原子が、分岐または非分岐であってよい 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

式 (I I)

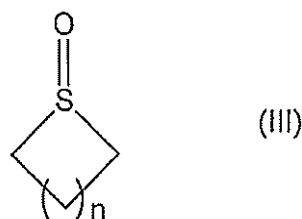
【化 6】



(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルから独立して選ばれる) で示される; または

式 (III)

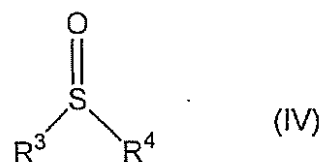
【化 7】



(式中、 n は、1 ~ 6 の範囲の整数であり; 環炭素原子が、分岐または非分岐であってよい 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

式 (IV)

【化 8】



(式中、 R^3 と R^4 は、分岐または非分岐であってよい $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルから独立して選ばれる) で示される方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の製造方法であって、触媒が液体媒体と不均一状態である方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法であって、ガス状ホルムアルデヒド対非プロトン性化合物の重量比が、1 : 50 ~ 1 : 3 である方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 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、1 バールにて 140 以上の沸点を有し; 25 にて 15 超の相対静的誘電率を有する方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製造方法であって、30 % 超のガス状ホルムアルデヒドを、反応中に 1 種以上の環状アセタールに転化させる方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法であって、液体媒体が、少なくとも 60 重量 % の非プロトン性化合物を含む方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 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、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、非プロトン性化合物が、環状または脂環式有機スルホキシド、脂環式または環状スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 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スルホンである方法。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の製造方法であって、反応が、0 超の温度で行われる方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の製造方法であって、反応により 3, 5 - トリオキサンが得られる方法。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の製造方法であって、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、またはこれらの混合物を含む方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の製造方法であって、触媒が、液体媒体中に、液体媒体の重量を基準として 0.001 ～ 15 重量%の量にて存在する方法。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の製造方法であって、ガス状ホルムアルデヒドが、5 重量%未満の含水量を有する方法。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の製造方法であって、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方法。

【請求項 17】

請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の製造方法であって、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方法。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の製造方法であって、ガス状アルデヒドを、非プロトン性化合物と触媒を収容する吸着カラム中に吸収させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本発明は、i)a)液体媒体中のホルムアルデヒド源とb)触媒を含む反応混合物を作製する工程；および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、このとき該ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]1,3,5-トリオキサン(以後「トリオキサン」と呼ぶ)はホルムアルデヒドの環状トリマーである。トリオキサンは主として、機械的安定性、化学安定性、および温度安定性に関して極めて優れた望ましい特性をもつ高性能ポリマーであるポリオキシメチレン(POM)を製造するための出発物質として使用されている。ポリオキシメチレンポリマーは、ホモポリマーとしても、コポリマーとしても入手することができる。

【0003】

[0003]ポリオキシメチレン市場が成長しつつあるので、トリオキサン製造業者の側には、競争原理に基づいてトリオキサンの需要を満たすために、その製造能力を増大させたいという要望がある。トリオキサンを製造するための主要な技術的プロセスは、ホルムアルデヒド水溶液の、触媒としての濃硫酸の存在下での転化である。先行技術にて公知のトリオキサンの製造方法は複雑であり、面倒で退屈な溶媒回収工程を必要とする抽出工程を含む。さらに、先行技術にて公知の製造方法は時間とエネルギーを消費し、ホルムアルデヒド源から所望する環状アセタールへの転化度が低い(液体反応混合物中の最終転化率は10

10

20

30

40

50

%未満)。さらに、この製造方法では形成される副生物の量が多い。

【0004】

[0004]技術的に言えば、液体系でのトリオキサンの製造方法は一般に、ホルムアルデヒド水溶液の、硫酸または他の均一系もしくは不均一系触媒の存在下での転化である。しかしながら、この技術的方法は種々の欠点を有する。

【0005】

[0005]この反応条件下では、ホルムアルデヒドのギ酸とメタノールへの不均化(カニッツァロ反応)等の幾つかの副反応が起こる。生成した酸とメタノールがさらに反応してギ酸メチルとなることがある。さらに、最終処理手順と環状アセタール(特にトリオキサン)の分離は、非常に時間とエネルギーを消費し、操作が複雑であって、且つコスト集約的である。トリオキサンの代表的な製造方法は、所定量の体積の水を除去するために、第一段階において蒸留によって濃縮されたホルムアルデヒド水溶液からスタートする。引き続き、濃縮されたホルムアルデヒド溶液を反応器に供給し、触媒の存在下にてトリオキサンに転化させる。トリオキサンは、蒸留によって反応混合物から分離される。しかしながら、トリオキサンは、水性媒体との共沸混合物を形成するので、その後の抽出工程および抽出溶媒を除去するためのさらなる蒸留工程が必要となる。このプロセスの特徴は、供給原料ストリームによってプロセス中に導入される水を蒸発除去するためのエネルギー消費量が高いことである。

10

【0006】

[0006]気相三量化によってホルムアルデヒドからトリオキサンを製造する方法が種々開示されている。米国特許第5,508,448号は、気相にてホルムアルデヒドからトリオキサンを製造する方法を開示しており、該方法は、リン酸水素バナジル半水和物を含んでなる固体触媒とホルムアルデヒドとを気相中にて接触させる工程を含む。

20

【0007】

[0007]しかしながら、気相プロセスは通常、ホルムアルデヒド源から環状アセタールへの転化率が低い。さらに、気相反応は、耐圧容器等の費用のかかる反応装置を必要とし、何よりも反応の制御が難しい。

【0008】

[0008]したがって、先行技術にて公知のトリオキサンの製造方法は、コストのかかる幾つかの分離工程を必要とし、あまり効率的ではない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第5,508,448号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

[0009]本発明の目的は、より効率的であって、副生物のより少ない環状アセタールをもたらす環状アセタールの製造方法を提供することである。本発明の目的はさらに、エネルギー消費量が低減され、環状アセタールの分離がそれほど複雑ではない、という液体系での環状アセタールの製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

[0010]先行技術にて開示の方法に付きものの問題点は、液体媒体中のホルムアルデヒド源の環状アセタールへの最終転化率が10%超であるときに解消できる、ということが見出された。本発明の方法はプロセス工程がより少なくて済み、装置と設備に関する技術的な複雑さが大幅に軽減される、ということが見出された。環状アセタール(特にトリオキサン)の分離手順の複雑さが軽減されるので、エネルギーの消費量も少なくなる。

【0012】

[0011]したがって第1の実施態様では、本発明は、i)a)液体媒体中のホルムアルデヒド

50

源およびb)触媒を含む反応混合物を作製する工程；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、このとき該ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法に関する。

【0013】

[00012]本発明のさらなる実施態様は、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；および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、このとき該ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

10

【0014】

[00013]本発明のさらなる実施態様は、触媒の存在下でホルムアルデヒド源を反応させることを含む環状アセタールの製造方法であり、このとき反応が、好ましくは非プロトン性化合物を含む液体媒体中で行われ、ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である。

【0015】

[00014]本発明の他の実施態様は、非プロトン性化合物を含む液体媒体と触媒の存在下にてホルムアルデヒド源から環状アセタールを製造する方法であり、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である。

20

【0016】

[00015]本発明の好ましい実施態様によれば、液体媒体は非プロトン性化合物である。

【0017】

[00016]したがって、本発明のさらなる実施態様は、ホルムアルデヒド源を触媒の存在下で反応させる工程を含み、このとき反応が液体非プロトン性化合物中で行われる、という環状アセタールの製造方法、あるいは別の言い方をすれば、触媒と液体非プロトン性化合物の存在下にてホルムアルデヒド源から環状アセタールを製造する方法であって、ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である上記製造方法である。

【0018】

30

[00017]さらに他の実施態様は、i)a)ホルムアルデヒド源とb)非プロトン性化合物とを含む液体混合物(A)を作製する工程；ii)液体混合物(A)に触媒を加える工程；およびiii)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、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

【0019】

[00018]さらに他の実施態様は、i)a)ホルムアルデヒド源とb)好ましくは非プロトン性化合物を含むか又は非プロトン性化合物からなる液体媒体とを含む液体混合物(A)を作製する工程；ii)液体混合物(A)に触媒を加える工程；およびiii)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、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

40

【0020】

[00019]さらなる実施態様は、i)a)ホルムアルデヒド源とb)非プロトン性化合物とを含む液体混合物(A)を作製する工程；ii)液体混合物(A)と触媒とを接触させる工程；およびiii)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、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

【0021】

[00020]さらなる実施態様は、i)a)ホルムアルデヒド源とb)好ましくは非プロトン性化

50

合物を含むか又は非プロトン性化合物からなる液体媒体とを含む液体混合物(A)を作製する工程；ii)液体混合物(A)と触媒とを接触させる工程；およびiii)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、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

【0022】

[00021]非プロトン性化合物、媒体、混合物(A)、および反応混合物と関連して本発明で使用している「液体」という用語は、反応条件を表わしている。本発明の反応条件下では、ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの反応が行われる液体系は液体でなければならない。

10

【0023】

[00022]本発明の利点は、ホルムアルデヒド源の転化が液体系〔例えば、液体反応混合物、液体媒体、または液体混合物(A)〕中で行われるということである。しかしながら、それが利点であるとしても、反応混合物や液体混合物(A)や液体媒体の成分が、必ずしも完全に溶解しなければならないというわけではない。したがって反応混合物や液体混合物(A)や液体媒体は、溶解しない固体や溶融成分をさらに含んでよい。

【0024】

[00023]ホルムアルデヒド源は、触媒の存在下で反応する(転化する)。通常は、ブレンステッド酸やルイス酸等のカチオン性触媒が、ホルムアルデヒド源の所望の環状アセタールへの転化を促進する。

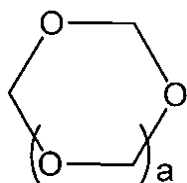
20

【0025】

[00024]本発明の方法は、環状アセタールの製造を説明している。本発明の意味の範囲内での環状アセタールは、ホルムアルデヒドから誘導される環状アセタールに関する。代表的な環状アセタールは、次の式

【0026】

【化1】



30

【0027】

(式中、nは1～3の整数である)で示される。

【0028】

[00025]本発明の方法によって製造される環状アセタールは、トリオキサン(a=1)及び/又はテトラオキサン(a=2)であるのが好ましい。通常はトリオキサンとテトラオキサンが、本発明の方法によって形成される環状アセタールの主要部分(少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%)を構成する。

【0029】

40

[00026]トリオキサン対テトラオキサンの重量比は、使用する触媒によって変わる。トリオキサン対テトラオキサンの重量比は、一般には約3:1～約40:1の範囲であり、好ましくは約4:1～約20:1の範囲である。

【0030】

[00027]本発明の方法において使用される液体媒体は、ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの、液相における最終転化率が10%超となるように選択しなければならない。転化率が高くなるほど、反応混合物から環状アセタールをより良好に分離できるようになる。転化率が高くなるほど、副生物の量が少なくなり、環状アセタールの分離の複雑さが緩和される。

【0031】

50

[00028] 好ましい実施態様では、液体媒体は、非プロトン性化合物を含み、好ましくは極性非プロトン性化合物を含む。

【 0 0 3 2 】

[00029] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明のプロセス、反応混合物、および液体混合物(A)は、非プロトン性化合物を含むのが好ましい。ヘテロ原子から比較的容易に取り除くことができるプロトンを持つギ酸、アルコール、および水等のプロトン性化合物に反して、非プロトン性化合物は、炭素原子に結合した水素原子だけを有するのが好ましい(F. A. Carey, R. J. Lundberg, Organische Chemie, Verlag VCH, 1995, page224)。一般には、非プロトン性化合物は、反応条件下にて解離できる(すなわちプロトンを形成する)水素原子を含有しない。

10

【 0 0 3 3 】

[00030] 非プロトン性化合物は、触媒を実質的には失活させないのが有利である。一般には、ホルムアルデヒド源から環状アセタールを形成させるのに使用される触媒は、プレnstेटド酸やルイス酸等のカチオン性触媒である。反応条件下にて、非プロトン性化合物は、本発明のプロセスで使用される触媒を実質的には失活させないのが好ましい。ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、またはN-メチルピロリドン(NMP)等の非プロトン性溶媒は塩基性が強すぎ、したがって触媒を失活させることがあるため、該溶媒はあまり適切ではない。本発明の好ましい実施態様によれば、液体反応混合物はアミドを実質的に含有せず、アクリル酸アミドや環状アミドを実質的に含有しないのが好ましい。「実質的に含有しない」とは、アミドが、液体反応混合物の総重量を基準として約5重量%未満の、好ましくは約2重量%未満の、さらに好ましくは約0.5重量%未満の、特に約0.01重量%未満の、そしてとりわけ0.001重量%未満もしくは約0.0重量%の量にて存在してよいということを意味している。本発明の意味の範囲内では、非プロトン性化合物は、反応条件下において、使用されるプレnstेटド酸触媒の約95%未満、好ましくは約50%未満、さらに好ましくは約10%未満が非プロトン性化合物をプロトン化するとしても触媒を失活させない。ルイス酸触媒が使用される場合、非プロトン性化合物は、反応条件下において、ルイス酸触媒の約90%未満、好ましくは約50%未満、さらに好ましくは約10%未満が非プロトン性化合物と錯体を形成するとしても触媒を失活させない。

20

【 0 0 3 4 】

[00031] プロトン化と錯体形成の程度は、 ^1H -NMRや ^{13}C -NMR等のNMR分光法によって決定することができる。プロトン化と錯体形成の程度は、25 にて、好ましくは d_6 -DMSO中で測定される。

30

【 0 0 3 5 】

[00032] 触媒の失活は、下記の方法でも決定することができる： 市販のパラホルムアルデヒド(95重量%)10gを、ガス状のホルムアルデヒドが逃げ出さないような仕方で、パラホルムアルデヒドを溶解するに足る温度にて100gのスルホラン中に溶解する。得られる透明溶液を90 に保持し、0.1重量%のトリフルオロメタンスルホン酸を加える。トリオキサンの形成速度を測定する(トリオキサンの濃度を時間の関数として測定することによって)。

【 0 0 3 6 】

40

[00033] 10gのスルホランを、試験しようとする非プロトン性化合物10gで置き換えること以外は同じ実験を繰り返す。トリオキサン形成速度が、最初の実験のときの速度と比較してまだ約1%超、好ましくは約5%超、さらに好ましくは約10%超であれば、当該非プロトン性化合物は触媒を失活させない、と結論づけられる(たとえ触媒の活性を低下させることがあるとしても)。

【 0 0 3 7 】

[00034] 非プロトン性化合物は、触媒の失活を防ぐために塩基性が強すぎてはならない。他方、非プロトン性化合物は、反応条件下にてホルムアルデヒド源と化学的に反応しないのが好ましい。

【 0 0 3 8 】

50

[00035]好ましくは、非プロトン性化合物は、反応条件下にてホルムアルデヒド源または本発明の方法によって得られる環状アセタールと化学的に反応してはならない。水やアルコールのような化合物は、ホルムアルデヒドと反応するので適切ではない。本発明の意味の範囲内で、非プロトン性化合物は、下記の試験基準に適合するときはホルムアルデヒド源と化学的に反応しない：市販のパラホルムアルデヒド(95重量%)5gを、0.1重量%のトリフルオロメタンスルホン酸を含有する100gの非プロトン性化合物に加え、ガス状のホルムアルデヒドが逃げ出さないように、密閉容器中で撹拌しながら120℃にて1時間加熱する。約1重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、さらに好ましくは約0.1重量%未満、そして最も好ましくは約0.01重量%未満の非プロトン性化合物が化学的に反応したとしても、該非プロトン性化合物は、ホルムアルデヒド源と反応していないと見なされる。

10

【0039】

[00036]さらに、非プロトン性化合物は、酸性反応条件下で本質的に安定でなければならない。したがって、脂肪族エーテルや脂肪族アセタールは、非プロトン性化合物としてはあまり適切ではない。非プロトン性化合物は、下記の試験基準に適合すれば、本発明の意味の範囲内で、酸性条件下にて安定であると見なされる：

[00037]0.5重量%のトリフルオロメタンスルホン酸を含有する、試験しようとする非プロトン性化合物100gを120℃で1時間加熱する。約0.5重量%未満の、好ましくは約0.05重量%未満の、さらに好ましくは約0.01重量%未満の、そして最も好ましくは約0.001重量%未満の非プロトン性化合物が化学的に反応したとしても、該非プロトン性化合物は、酸性条件下にて安定であると見なされる。

20

【発明を実施するための形態】

【0040】

[00038]本発明の好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物は、反応条件下で液体である。したがって非プロトン性化合物は、約180℃以下の、好ましくは約150℃以下の、さらに好ましくは約120℃以下の、そして特に約60℃以下の融点を有してよい。

【0041】

[00039]実際的な理由から、約50℃未満、約40℃未満、約30℃未満、および約20℃未満の優先順序の融点(融点が高いほど好ましい)を有する非プロトン性化合物を使用するのが有利である。特に、約25℃または約30℃にて液体である非プロトン性化合物が好適である。なぜなら、これらの非プロトン性化合物は、製造プラント内のポンプによって簡単に移送できるからである。

30

【0042】

[00040]さらに、非プロトン性化合物は、1パールでの測定にて約120℃以上の、好ましくは約140℃以上の、さらに好ましくは約160℃以上の、そして特に約180℃以上の沸点を有してよい。環状アセタールは沸点が高いほど良く、特に、本発明の方法によって形成されるトリオキサン及び/又はテトラオキサンは、蒸留によって分離することができる。したがって本発明の特に好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物の沸点は、形成される環状アセタールの沸点より少なくとも約20℃高く、特に、トリオキサン及び/又はテトラオキサンの沸点より少なくとも約20℃高い。

【0043】

40

[00041]さらに、環状アセタールとの共沸混合物を形成しない非プロトン性化合物、特にトリオキサンとの共沸混合物を形成しない非プロトン性化合物が好ましい。

【0044】

[00042]このことは、反応混合物から環状アセタールを分離する上でさらなる利点である。例えば、スルホランは、トリオキサンとの共沸混合物を形成しない。したがって、スルホランを含む液体媒体からトリオキサンを容易に蒸留することができる。

【0045】

[00043]本発明の好ましい実施態様では、反応混合物は、反応混合物の総重量を基準として少なくとも約20重量%の、好ましくは少なくとも約40重量%の、さらに好ましくは少なくとも約60重量%の、最も好ましくは少なくとも約80重量%の、そして特に少なくとも

50

約90重量%の非プロトン性化合物を含む。液体媒体、反応混合物、または液体混合物(A)は、1種以上の非プロトン性化合物を含んでよい。

【0046】

[00044]好ましい実施態様では、液体媒体は、実質的に非プロトン性化合物からなる。「実質的に～からなる」とは、液体媒体が、少なくとも約95重量%の、好ましくは少なくとも約98重量%の、さらに好ましくは少なくとも約99重量%の、特に少なくとも約99.5重量%の、そしてとりわけ少なくとも約99.9重量%の非プロトン性化合物を含む、ということの意味する。本発明のさらなる実施態様では、液体媒体は非プロトン性化合物である(すなわち、液体媒体が非プロトン性化合物からなる)。

【0047】

[00045]ホルムアルデヒド源を少なくともある程度は溶解する液体非プロトン性化合物は、ホルムアルデヒド源の所望する環状アセタールへの転化に関して優れた結果をもたらす、ということが見出された。したがって、該非プロトン性化合物は、本発明のプロセスにおいて使用すべき液体媒体に特に適している。

【0048】

[00046]したがって、反応条件下でホルムアルデヒド源を少なくともある程度は溶解する非プロトン性化合物が好ましい。好ましいのは、パラホルムアルデヒド(98重量%のホルムアルデヒド、2重量%の水)[$Pn = \text{ホルムアルデヒドのモル数} / \text{水のモル数} = (98/30) / (2/18) = \text{約}29$ と表示することもできる]を反応温度で、溶液の総重量を基準として少なくとも約0.1重量%の量にて溶解する非プロトン性化合物である。

[00047]さらに、非プロトン性化合物は、パラホルムアルデヒド(98重量%のホルムアルデヒド、2重量%の水； $Pn = \text{約}29$)を120 の温度で、溶液の総重量を基準として少なくとも約1重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、そしてさらに好ましくは少なくとも約10重量%の量にて溶解するのが好ましい。

【0049】

[00048]本発明の方法において使用される非プロトン性化合物、あるいは本発明の反応混合物または液体混合物(A)は、極性非プロトン性化合物であるのが好ましい。極性非プロトン性溶媒は、ホルムアルデヒド源を溶解するのにより一層適している。未置換の炭化水素(例えば、シクロヘキサン等の環状炭化水素、あるいはヘキサン、オクタン、またはデカン等の非環状炭化水素)、未置換の不飽和炭化水素、または未置換の芳香族化合物は、それほど好適ではない。したがって好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物は、未置換の炭化水素、未置換の不飽和炭化水素、または未置換の芳香族化合物ではない。反応混合物はさらに、未置換の炭化水素、及び/又は未置換の不飽和炭化水素、及び/又は未置換の芳香族化合物を、好ましくは約50重量%未満の、さらに好ましくは約25重量%未満の、さらに好ましくは約10重量%未満の、特に約5重量%未満(例えば、約1重量%未満または約0重量%)の量にて含む。

【0050】

[00049]極性非プロトン性化合物が特に好ましい。本発明の好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物は、25 での測定にて約15超の、好ましくは約20超の、さらに好ましくは約25超の、特に約30超の相対静的誘電率を有する。

【0051】

[00050]相対静的誘電率(ϵ_y)は、静電場に対して下記のように測定することができる：最初に、試験コンデンサのキャパシタンス C_0 を、プレート間を減圧にして測定する。次いで、同じコンデンサとプレート間の距離を使用して、プレート間の非プロトン性化合物が有するキャパシタンス C_x を測定する。次に、相対誘電率を、 $\epsilon_y = C_x / C_0$ で算出することができる。

【0052】

[00051]好ましいのはホルムアルデヒド源を溶解する非プロトン性化合物である。

【0053】

[00052]好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源は、反応混合物もしくは液体

10

20

30

40

50

混合物(A)中に、少なくともある程度、好ましくは少なくとも約80重量%、さらに好ましくは少なくとも約95重量%、特に完全に溶解する。

【0054】

[00053]したがって本発明の方法は、ホルムアルデヒド源が液体媒体、反応混合物、または液体混合物(A)中に完全に溶解するという仕方で行うのが好ましい。

【0055】

[00054]したがって、好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源と非プロトン性化合物が、反応条件下にて均一相を形成する。

【0056】

[00055]好適な非プロトン性化合物は、有機スルホキシド、有機スルホン、有機スルホネートエステル、ニトリル基含有有機化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ニトロ基含有芳香族化合物、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。

【0057】

[00056]好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物はイオウ含有有機化合物から選ばれる。

【0058】

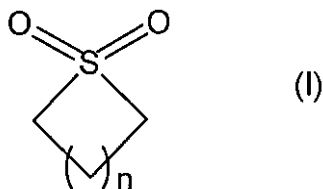
[00057]さらに、非プロトン性化合物は、環状または脂環式有機スルホキシド、脂環式または環状スルホン、有機モノまたはジニトリル化合物、およびこれらの混合物からなる群から選ばれるのが好ましい。

【0059】

[00058]下記の式(I)

【0060】

【化2】



【0061】

(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)で示される非プロトン性化合物によって極めて良好な結果を得ることができる。

【0062】

[00059]最も好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物はスルホラン(テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド)である。

【0063】

[00060]スルホランは、ホルムアルデヒド源に対する優れた溶媒であり、酸性条件下で安定であり、触媒を失活させず、トリオキサンとの共沸混合物を形成しない。

【0064】

[00061]特に明記しない限り、「反応混合物」という表現は、ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの反応に対して使用される混合物を表わす。反応混合物の個々の成分の濃度と量は、反応の開始時における濃度と量を表わす。言い換えると、反応混合物は、その出発物質の量(すなわち初期成分の量)によって規定される。

【0065】

[00062]同様に、「液体混合物(A)」に対して規定される量は、反応の開始時(すなわち反応の前)における成分の量を表わす。

【0066】

[00063]ホルムアルデヒド源は反応して環状アセタールとなり、したがってホルムアル

デヒド源の濃度は、環状アセタールの濃度が増大すると同時に減少する。

【 0 0 6 7 】

[00064] 反応の開始時において、本発明の典型的な反応混合物は、a)ホルムアルデヒド源、b)触媒、およびc)スルホランを含む。

【 0 0 6 8 】

[00065]ホルムアルデヒド源は、触媒の存在下で反応して(転化して)所望の環状アセタールになる。したがって、反応混合物において、初期ホルムアルデヒド源の量が減少し、環状アセタールの濃度が増大する。

【 0 0 6 9 】

[00066]さらに、本発明の特に好ましい実施態様は、ホルムアルデヒド源を触媒の存在下で反応させることを含み、このとき反応がスルホラン中で行われる、という環状アセタールの製造方法、あるいは触媒とスルホランの存在下でホルムアルデヒド源から環状アセタールを製造する方法である。

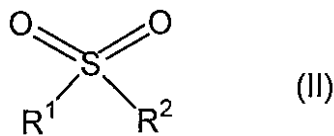
10

【 0 0 7 0 】

[00067]さらなる好ましい非プロトン性化合物は、式(II)

【 0 0 7 1 】

【化3】



20

【 0 0 7 2 】

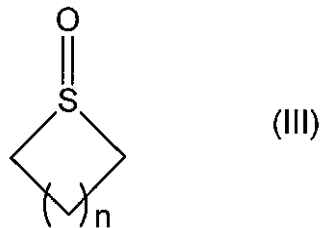
(式中、 R^1 と R^2 は、分岐でも非分岐でもよい C_1 - C_8 アルキルから独立して選択され、好ましくは R^1 と R^2 は、独立してメチルまたはエチルを表わす)で示される。特に好ましいのはジメチルスルホンである。

【 0 0 7 3 】

[00068]さらなる好ましい実施態様によれば、非プロトン性化合物は、式(III)

【 0 0 7 4 】

【化4】



30

【 0 0 7 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。

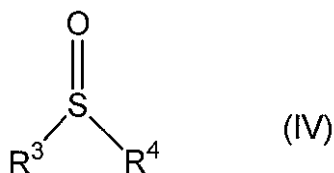
40

【 0 0 7 6 】

[00069]好適な非プロトン性化合物はさらに、式(IV)

【 0 0 7 7 】

【化 5】



【 0 0 7 8 】

(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択され、 R^1 と R^2 は、独立して好ましくはメチルまたはエチルである)で示される。

10

【 0 0 7 9 】

[00070]特に好ましいのはジメチルスルホキシドである。

【 0 0 8 0 】

[00071]好適な非プロトン性化合物は脂肪族ジニトリルから選択することができ、好ましくはアジボニトリルである。

【 0 0 8 1 】

[00072]反応混合物は、非プロトン性化合物を、反応混合物の総重量を基準として一般には約20～99.85重量%の、好ましくは約30～99.5重量%もしくは約30～98重量%の、さらに好ましくは約40～99重量%の、さらに好ましくは約60～98重量%の、特に約80～97重量の量にて含む。

20

【 0 0 8 2 】

[00073]さらに、反応混合物は特に、非プロトン性化合物を、反応混合物の総重量を基準として25～90重量%の、さらには25～75重量%の、そして特に30～65重量%の量にて含む。

【 0 0 8 3 】

[00074]本発明の方法は、ホルムアルデヒド源を環状アセタールに転化させるための触媒の存在下で行われる。好適な触媒は、ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの転化を促進するあらゆる成分である。

【 0 0 8 4 】

[00075]触媒は、ホルムアルデヒド源を環状アセタール(好ましくはトリオキサン及び/又はテトラオキサンへの)に転化(反応)させるための触媒である。

30

【 0 0 8 5 】

[00076]本発明の方法に対して、通常はカチオン性触媒を使用することができる。環状アセタールは、不均一触媒作用でも、あるいは均一触媒作用でも形成させることができる。触媒が不均一触媒の場合は、ホルムアルデヒド源と非プロトン性化合物を含む液体混合物と、固体触媒もしくは不混和性の液体触媒とを接触させる。代表的な液体不混和性触媒は液体酸性イオン交換樹脂である。「固体触媒」とは、該触媒が、反応条件下で少なくともある程度は、好ましくは完全に固体形態をとっている、ということを意味している。本発明の方法に対して使用できる代表的な固体触媒は、固体担体上に固定された酸性イオン交換物質、ルイス酸、及び/又はブレンステッド酸であり、ここで該担体は、 SiO_2 等の無機物質あるいは有機ポリマー等の有機物質である。

40

【 0 0 8 6 】

[00077]しかしながら、好ましいのは、反応混合物中に溶解する均一触媒である。

【 0 0 8 7 】

[00078]好ましい触媒は、ブレンステッド酸とルイス酸からなる群から選択される。触媒は、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、およびこれらの誘導体(例えば、無水物、エステル、または反応条件下で対応する酸を生成する他の全ての誘導体)からなる群から選択するのが好ましい。三フッ化ホウ素や五フッ化ヒ素等のルイス酸も使用することができる。上記した全ての個々の触媒の混合物も使用することができる。

50

【 0 0 8 8 】

[00079]触媒は、反応混合物の総重量を基準として一般には約0.001～15重量%の、好ましくは約0.01～5重量%または約0.01～10重量%の、さらに好ましくは約0.05～2重量%の、そして最も好ましくは約0.05～0.5重量%の量にて使用される。

【 0 0 8 9 】

[00080]本発明の方法で使用されるホルムアルデヒド源、および本発明の反応混合物と液体混合物(A)は、基本的には、ホルムアルデヒドを生成しうるか、あるいはホルムアルデヒド、またはホルムアルデヒドのオリゴマーもしくは(コ)ポリマーであるいかなる化合物であってもよい。

【 0 0 9 0 】

[00081]好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源はガス状ホルムアルデヒドである。

【 0 0 9 1 】

[00082]ガス状ホルムアルデヒドは、通常は微量の水を含む。好ましい実施態様によれば、含水量は、ホルムアルデヒド源と水とを合計した総重量を基準として約5重量%未満、好ましくは約2重量%未満、さらに好ましくは約1重量%未満、特に約0.5重量%未満である。

【 0 0 9 2 】

[00083]さらなる好ましいホルムアルデヒド源はパラホルムアルデヒドである。

【 0 0 9 3 】

[00084]使用されるパラホルムアルデヒドは、ホルムアルデヒド源と水とを合計した総重量を基準として、好ましくは約5重量%未満、さらに好ましくは約2重量%未満、さらに好ましくは約1重量%未満、特に約0.5重量%未満の含水量を有する。

【 0 0 9 4 】

[00085]他の好ましいホルムアルデヒド源は、好ましくは2000ダルトン超の数平均分子量(M_n)を有するポリオキシメチレンホモポリマー及び/又はコポリマーを含む。

【 0 0 9 5 】

[00086]モル質量は、GPC(ゲル透過クロマトグラフィー)によって測定される：溶離液、ヘキサフルオロイソプロパノール+0.05%のトリフルオロ酢酸カリウム塩；カラム温度、40；流量、0.5ml/分；検出器、示差屈折計Agilent G1362A。

【 0 0 9 6 】

[00087]較正は、PSSからの分布が狭く、 $M=505 \sim M=2740000$ の分子量を有するPMMA標準を使用して行う。この間隔の外側の溶離範囲は外挿によって推定する。

【 0 0 9 7 】

[00088]さらなる好ましいホルムアルデヒド源は、水溶液の形態で存在してよいホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒド水溶液のホルムアルデヒド含量は、ホルムアルデヒド水溶液の総重量を基準として好ましくは約60～90重量%、さらに好ましくは65～85重量%である。

【 0 0 9 8 】

[00089]本発明の方法はさらに、ホルムアルデヒドから誘導される環状アセタールの比率を変えるのにも使用することができる。したがって、ホルムアルデヒド源はさらに、トリオキサン、テトラオキサン、およびホルムアルデヒドから誘導される環状オリゴマーからなる群から選ばれる環状アセタールを含んでよい。

【 0 0 9 9 】

[00090]当然ながら、上記ホルムアルデヒド源のいかなる混合物も使用することができる。

【 0 1 0 0 】

[00091]反応混合物は、ホルムアルデヒド源を、反応混合物の総重量を基準として好ましくは約0.1～80重量%または約1～80重量%未満の、さらに好ましくは約5～75重量%の、さらに好ましくは約10～70重量%の、最も好ましくは約20～70重量%の、そして特に30

10

20

30

40

50

～60重量%の量にて含む。

【0101】

[00092]好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源対非プロトン性化合物の重量比は、約1:1000～約4:1、好ましくは約1:600～約3:1、さらに好ましくは約1:400～約2:1、さらに好ましくは約1:200～約1:1、特に好ましくは約1:100～約1:2、特に約1:50～約1:3、例えば約1:20～約1:6または約1:15～約1:8である。

【0102】

[00093]反応混合物中のプロトン性化合物は転化度を低下させる、ということが見出された。したがって、プロトン性化合物の量はできるだけ少ないことが望ましい。

【0103】

[00094]本発明の好ましい実施態様によれば、プロトン性化合物の量(特に、水とアルコールとギ酸の量)は、液体反応混合物の総量を基準として約20重量%未満、好ましくは約15重量%未満、さらに好ましくは約10重量%未満、さらに好ましくは約5重量%未満、特に好ましくは約2重量%未満、特に約1重量%未満(例えば約0.5重量%未満)である。

【0104】

[00095]本発明の特に好ましい実施態様によれば、反応混合物中の水の量は、液体反応混合物の総量を基準として約20重量%未満、好ましくは約15重量%未満、さらに好ましくは約10重量%未満、さらに好ましくは約5重量%未満、特に好ましくは約2重量%未満、特に約1重量%未満(例えば約0.5重量%未満)である。

【0105】

[00096]本発明の方法の好ましい実施態様は、i)a)0.1～80重量%未満のホルムアルデヒド源、b)20～99.85重量%の非プロトン性化合物、およびc)0.001～15重量%の触媒、を含む液体反応混合物を作製する工程；および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、このときホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

【0106】

[00097]本発明の特に好ましい実施態様は、i)a)好ましくはガス状ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー、ホルムアルデヒド水溶液、トリオキサン、テトラオキサン、ホルムアルデヒドから誘導される環状オリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、20～70重量%の、好ましくは30～60重量%のホルムアルデヒド源、b)好ましくはスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、および特にスルホランから選ばれる、25～75重量%の、好ましくは30～65重量%の非プロトン性化合物、c)好ましくはブレンステッド酸とルイス酸から選ばれる、0.001～10重量%の触媒、ならびにd)任意の20重量%未満の水、を含んでなる液体反応混合物を作製する工程；およびii)ホルムアルデヒド源を環状アセタール(好ましくはトリオキサン及び/又はテトラオキサン)に転化させる工程；を含む環状アセタール(好ましくはトリオキサン及び/又はテトラオキサン)の製造方法である。

【0107】

[00098]反応は、通常は約0 超の、好ましくは約0 ～約150 の、さらに好ましくは約10 ～約120 の、さらに好ましくは約20 ～約100 の、そして最も好ましくは約30 ～約90 温度で行われる。

【0108】

[00099]本発明の方法のさらなる利点は、環状アセタールを反応混合物から簡単に分離することができるという点である。環状アセタール、特にトリオキサンは、反応混合物から蒸留によって高純度品質等級にて分離することができる。特に、環状アセタールの沸点より約20 高い沸点を有する非プロトン性化合物(例えばスルホラン)が使用される場合、形成される環状アセタールを簡単に蒸留することができる。非プロトン性化合物としてスルホランが使用される場合、形成されるトリオキサンを、スルホランとトリオキサンとの共沸混合物が形成されることなく蒸留することができる。本発明の方法は、バッチ方式で

も、あるいは連続プロセスとしても行うことができる。

【0109】

[000100]好ましい実施態様では、本発明の方法は連続プロセスとして行われ、このときホルムアルデヒド源を、触媒を含む液体媒体に連続的に供給し、環状アセタール(例えばトリオキサン)を蒸留等の分離法によって連続的に分離する。

【0110】

[000101]本発明の方法を使用すると、エネルギー消費量がより少なくなり、環状アセタールを分離するためのコストがより低くなる。ホルムアルデヒド源の所望の環状アセタールへの転化率が高いので、該環状アセタールをより一層効率的に得ることができる。液体媒体中におけるホルムアルデヒド源からのトリオキサンの製造に対して10%超の最終転化率は、先行技術においては知られていない。

10

【0111】

[000102]好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの最終転化率は、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である。

【0112】

[000103]最終転化率は、液体系中におけるホルムアルデヒド源の環状アセタールへの転化率を表わす。最終転化率は、液体系において達成される最大転化率に相当する。

【0113】

[000104]ホルムアルデヒド源の環状アセタールへの最終転化率は、反応の終了時における反応混合物中の環状アセタールの量(反応混合物の総重量を基準として重量%にて表示)を、反応の開始時($t=0$)におけるホルムアルデヒド源の量(反応混合物の総重量を基準として重量%にて表示)で除することによって算出することができる。

20

【0114】

[000105]ホルムアルデヒド源のトリオキサンへの最終転化率は、例えば次のように算出することができる： $\text{最終転化率} = (\text{反応の終了時における、重量\%で表示される反応混合物中のトリオキサンの量}) / (\text{t=0における、重量\%で表示される反応混合物中のホルムアルデヒド源の量} [\text{反応混合物中のホルムアルデヒド源の最初の量}])$

[000106]本発明の方法のさらなる好ましい実施態様によれば、ホルムアルデヒド源の環状アセタール(好ましくはトリオキサン及び/又はテトラオキサン)への最終転化率は、12%超、好ましくは14%超、さらに好ましくは16%超、さらに好ましくは20%超、特に30%超、とりわけ50%超(例えば80%超または90%超)である。

30

【0115】

[000107]代表的で好ましい液体反応混合物は、反応混合物の総重量を基準として、a)好ましくはガス状ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー、ホルムアルデヒド水溶液、トリオキサン、テトラオキサン、ホルムアルデヒドから誘導される環状オリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、5~70重量%の、好ましくは20~70重量%の、さらに好ましくは30~60重量%のホルムアルデヒド源；b)好ましくはスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、および特にスルホランから選ばれる、25~90重量%の、好ましくは25~75重量%の、さらに好ましくは30~65重量%の非プロトン性化合物；c)好ましくはブレンステッド酸とルイス酸から選ばれる、0.001~10重量%の触媒；およびd)任意の20重量%未満の水；を含む。

40

【0116】

[000108]液体混合物(A)は、a)ホルムアルデヒド源；およびb)非プロトン性化合物を含むか又は非プロトン性化合物からなる液体媒体；を含む。

【0117】

[000109]液体混合物(A)に対する好ましい成分a)とb)は、本発明の説明の全体にわたって記載されている。

【0118】

[000110]液体混合物(A)は、ホルムアルデヒド源を、液体混合物(A)の総重量を基準とし

50

て好ましくは約0.1～80重量%または約1～80重量%未満の、さらに好ましくは約5～75重量%未満の、さらに好ましくは約10～70重量%の、最も好ましくは約20～70重量%の、特に30～60重量%の量にて含む。

【0119】

[000111]液体混合物(A)は、非プロトン性化合物を、液体混合物(A)の総重量を基準として一般には約20～99.85重量%の、好ましくは約30～99.5重量%または約30～98重量%の、さらに好ましくは約40～99重量%の、さらに好ましくは約60～98重量%の、特に約80～97重量%の量にて含む。

【0120】

[000112]反応混合物はさらに、特に非プロトン性化合物を、液体混合物(A)の総重量を基準として約25～90重量%の、さらに約25～75重量%の、特に約30～65重量%の量にて含む。

10

【0121】

[000113]本発明の好ましい実施態様によれば、液体混合物(A)中のプロトン化合物の量(特に水とアルコールの量)は、液体混合物(A)の総重量を基準として約20重量%未満、好ましくは約15重量%未満、さらに好ましくは約10重量%未満、さらに好ましくは約5重量%未満、特に約2重量%未満、とりわけ約1重量%未満(例えば0.5重量%未満)である。

【0122】

[000114]本発明の特に好ましい実施態様によれば、液体混合物(A)中の水の量は、液体混合物(A)の総重量を基準として約20重量%未満、好ましくは約15重量%未満、さらに好ましくは約10重量%未満、さらに好ましくは約5重量%未満、特に好ましくは約2重量%未満、とりわけ約1重量%未満(例えば約0.5重量%未満)である。

20

【0123】

[000115]さらなる実施態様は、i)a)ホルムアルデヒド源とb)非プロトン性化合物とを含む液体混合物(A)を作製する工程；ii)液体混合物(A)と触媒とを接触させる工程；およびiii)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、ここでホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法である。

【0124】

[000116]本発明のこの好ましい実施態様によれば、上記のような液体混合物(A)を作製することができ、上記のように触媒と接触させることができる。好ましい実施態様によれば、触媒は、反応条件下にて少なくともある程度は固体のままである固体触媒である。触媒は、固定床触媒、酸性イオン交換物質、ならびに固体担体担持のブレンステッド酸及び/又はルイス酸から選択するのが好ましい。

30

これとは別に、触媒は、液体混合物(A)に対してほんのわずかに混和性であるか、または実質的に不混和性である液体触媒であってもよい。

【0125】

[000117]液体混合物(A)は、液体混合物(A)の総重量を基準として、a)好ましくはガス状ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー、ホルムアルデヒド水溶液、トリオキサン、テトラオキサン、ホルムアルデヒドから誘導される環状オリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、5～70重量%の、好ましくは20～70重量%の、さらに好ましくは30～60重量%のホルムアルデヒド源；b)好ましくはスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、および特にスルホランから選ばれる、25～90重量%の、好ましくは25～75重量%の、さらに好ましくは30～65重量%の非プロトン性化合物；c)好ましくはブレンステッド酸とルイス酸から選ばれる、任意の0.001～10重量%の触媒；およびd)必要に応じて20重量%未満のプロトン性化合物(特に水)；を含むのが好ましい。

40

【0126】

[000118]本発明のさらなる実施態様は、環状アセタールを製造するための非プロトン性化合物の使用である。

50

【 0 1 2 7 】

[000119] 好ましい非プロトン性化合物は、触媒を失活させず、トリオキサンとの共沸混合物を形成せず、1バールにてトリオキサンの沸点より少なくとも20 高い沸点を有する。

【 0 1 2 8 】

[000120] 好ましい非プロトン性化合物は、本明細書の全体にわたって記載されている。環状アセタール(好ましくはトリオキサン及び/又はテトラオキサン)の製造のためには、極性非プロトン性化合物(さらに好ましくはスルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、および特にスルホランからなる群から選ばれる極性非プロトン性化合物)を使用するのが好ましい。

10

【 0 1 2 9 】

[000121] 本発明の好ましい実施態様は、下記の製造方法を表わす。

【 0 1 3 0 】

1 . i)a)液体媒体中のホルムアルデヒド源とb)触媒とを含む反応混合物を作製する工程；および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、ここで該ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；を含む環状アセタールの製造方法。

【 0 1 3 1 】

2 . 液体媒体が、反応条件下で液体である非プロトン性化合物を含む、項目1に記載の製造方法。

20

【 0 1 3 2 】

3 . 非プロトン性化合物が、1バールにて120 以上の、好ましくは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、項目2に記載の製造方法。

【 0 1 3 3 】

4 . 液体媒体が、液体媒体の総重量を基準として少なくとも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、さらに好ましくは少なくとも80重量%の、特に少なくとも90重量%の非プロトン性化合物を含む、項目2または3に記載の製造方法。

【 0 1 3 4 】

5 . 非プロトン性化合物が環状アセタールとの共沸混合物を形成しない、特にトリオキサンの共沸混合物を形成しない、項目2~4の1つ以上に記載の製造方法。

30

【 0 1 3 5 】

6 . 非プロトン性化合物が実質的に、反応条件下にて、ホルムアルデヒド源または生成される環状アセタールと化学的に反応しない、項目2~5の1つ以上に記載の製造方法。

【 0 1 3 6 】

7 . 非プロトン性化合物が触媒を失活させない、項目2~6の1つ以上に記載の製造方法。

【 0 1 3 7 】

8 . 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、ニトリル基含有有機化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ニトロ基含有芳香族化合物、およびこれらの混合物からなる群から選ばれ、好ましくはイオウ含有有機化合物から選ばれる、項目2~7の1つ以上に記載の製造方法。

40

【 0 1 3 8 】

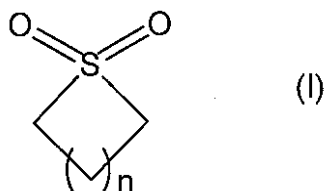
9 . 非プロトン性化合物が、環式もしくは脂環式有機スルホキシド、脂環式もしくは環式スルホン、有機モノもしくはジニトリル化合物、ニトロベンゼン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、項目2~8の1つ以上に記載の製造方法。

【 0 1 3 9 】

10 . 非プロトン性化合物が式(I)

【 0 1 4 0 】

【化6】



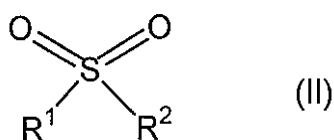
【0141】

(式中、 n は1～6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つの以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示され、好ましくはスルホランであるか；あるいは非

10

【0142】

【化7】



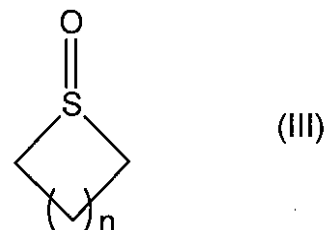
【0143】

(式中、 R^1 と R^2 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、独立してメチルまたはエチルである)で示され、さらに好ましくはジメチルスルホンであるか；あるいは非プロトン性化合物が式(III)

20

【0144】

【化8】



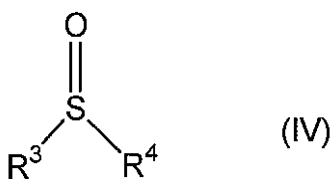
30

【0145】

(式中、 n は1～6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つの以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)で示されるか；あるいは非プロトン性化合物が式(IV)

【0146】

【化9】



40

【0147】

(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；項目2～9の1つ以上に記載の製造方法。

【0148】

11. 触媒がブレンステッド酸とルイス酸からなる群から選ばれる、項目1～10の1つ

50

以上に記載の製造方法。

【0149】

12. ホルムアルデヒド源が、ガス状ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー、ホルムアルデヒド水溶液、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、項目1~11の1つ以上に記載の製造方法。

【0150】

13. 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、項目1~12の1つ以上に記載の製造方法。

【0151】

14. 最終転化率が、12%超、好ましくは14%超、さらに好ましくは16%超、さらに好ましくは20%超、特に30%超、とりわけ50%超(例えば、80%超または90%超)である、項目1~13の1つ以上に記載の製造方法。

【0152】

15. 環状アセタールが反応混合物から蒸留によって分離される、項目1~14の1つ以上に記載の製造方法。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1] 液体非プロトン性化合物を含む液体媒体とガス状ホルムアルデヒドとを接触させる工程；および、
ガス状ホルムアルデヒドを環状アセタールに少なくともある程度転化させる工程；
を含む、環状アセタールの製造方法。

[2] i)a)液体媒体中のホルムアルデヒド源とb)触媒とを含む反応混合物を作製する工程；および

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、このとき該ホルムアルデヒド源の該環状アセタールへの最終転化率が、初期ホルムアルデヒド源を基準として10%超である；
を含む、環状アセタールの製造方法。

[3] 非プロトン性化合物が極性非プロトン性化合物である、[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 触媒が、液体媒体と均一状態である、[1]~[3]の一項以上に記載の製造方法。

[5] 触媒が、液体媒体と不均一状態である、[1]~[4]の一項以上に記載の製造方法。

[6] ガス状ホルムアルデヒド対非プロトン性化合物の重量比が、約1:50~約1:3、好ましくは約1:20~約1:6、そして特に約1:15~約1:8である、[1]と[3]~[5]に記載の製造方法、あるいはホルムアルデヒド源対非プロトン性化合物の重量比が、約1:50~約1:3、好ましくは約1:20~約1:6、そして特に約1:15~約1:8である、[2]~[5]に記載の製造方法。

[7] 非プロトン性化合物が、1バールにて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]~[6]の一項以上に記載の製造方法。

[8] 非プロトン性化合物が、25 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]~[7]の一項以上に記載の製造方法。

[9] 30%超の、好ましくは50%超の、そして特に80%超のガス状ホルムアルデヒドを、反応中に1種以上の環状アセタールに転化させる、[1]と[3]~[8]に記載の製造方法、あるいは30%超の、好ましくは50%超の、そして特に80%超のガス状ホルムアルデヒド源を、反応中に1種以上の環状アセタールに転化させる、[2]~[8]に記載の製造方法。

[10] 液体媒体が、少なくとも60重量%の、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%の非プロトン性化合物を含む、[1]~[9]の一項以上に記載の製造方法。

[11] 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

10

20

30

40

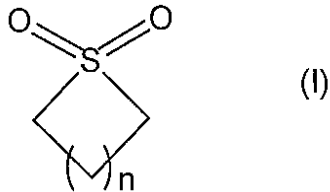
50

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] ~ [1 0] の一項以上に記載の製造方法。

[1 2] 非プロトン性化合物が、環状または脂環式有機スルホキシド、脂環式または環状スルホン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、[1] ~ [1 1] の一項以上に記載の製造方法。

[1 3] 非プロトン性化合物が式(I)

【化 1 0】



10

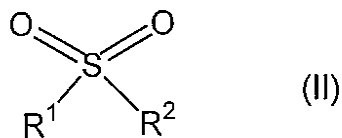
(式中、nは1~6の範囲の整数であって、好ましくは2または3であり；環炭素原子が、好ましくは、分岐または非分岐であってよい C_1 - C_8 アルキルから選ばれる、1つの以上の置換基で必要に応じて置換されていてもよい)

で示される、[1] ~ [1 2] の一項以上に記載の製造方法。

[1 4] 非プロトン性化合物がスルホランである、[1] ~ [1 3] の一項以上に記載の製造方法。

[1 5] 非プロトン性化合物が式(II)

【化 1 1】



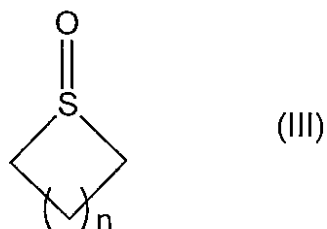
20

(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] ~ [1 4] の一項以上に記載の製造方法。

[1 6] 非プロトン性化合物が式(III)

【化 1 2】



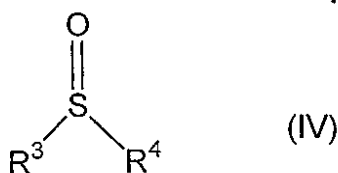
30

(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)

40

で示されるか、あるいは非プロトン性化合物が式(IV)

【化 1 3】



(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

50

ましくは R^1 と R^2 は、独立して好ましくは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]~[15]の一項以上に記載の製造方法。

[17] 触媒が、ブレンステッド酸とルイス酸からなる群から選ばれる、[1]~[16]の一項以上に記載の製造方法。

[18] 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]~[17]の一項以上に記載の製造方法。

[19] 反応により3,5-トリオキサンが得られる、[1]~[18]の一項以上に記載の製造方法。

10

[20] 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、これらの誘導体、またはこれらの混合物を含む、[1]~[19]の一項以上に記載の製造方法。

[21] 触媒が、液体媒体中に、液体媒体の重量を基準として約0.001~15重量%の、約0.01~5重量%の、好ましくは約0.05~2重量%の、そして特に約0.05~0.5重量%の量にて存在する、[1]~[20]の一項以上に記載の製造方法。

[22] ガス状ホルムアルデヒドが、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]および[3]~[21]に記載の製造方法、あるいは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、[2]~[21]に記載の製造方法。

20

[23] 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]~[22]の一項以上に記載の製造方法。

[24] 環状アセタールからポリオキシメチレンを製造する固定をさらに含む、[1]~[23]の一項以上に記載の製造方法。

[25] ガス状アルデヒドを、非プロトン性化合物と触媒を収容する吸着カラム中に吸収させる、[1]と[3]~[24]に記載の製造方法、あるいはホルムアルデヒド源を、非プロトン性化合物と触媒を収容する吸着カラム中に吸収させる、[2]~[24]に記載の製造方法。

【実施例】

30

【0153】

例 1

パラホルムアルデヒド(アッセイ：96重量%、Acros Organics社から市販)を、約120の温度および80ミリバールの圧力にて約1g/分の速度で熱分解することによって無水ホルムアルデヒドを作製した。ホルムアルデヒドガスを、0.1重量%のトリフルイン酸を含む500gのスルホラン(<0.1重量%の水)を収容する吸着カラム中に約40 にて吸収させた。1時間後、吸着カラム中のスルホランをトリエチルアミンで中和し、GCと亜硫酸塩滴定によって分析した。下記の組成であることが見出された：トリオキサン、8.3重量%；テトラオキサン、1.1重量%；ホルムアルデヒド、0.6重量%；ギ酸メチル、0.5重量%。

【0154】

40

[000122] 反応混合物中の、ホルムアルデヒドのトリオキサンへの最終転化率：77.5%。

【0155】

[000123] 反応混合物中の、ホルムアルデヒドのトリオキサンとテトラオキサンへの最終転化率：88%。

【0156】

例 2

ホルムアルデヒドの80重量%水溶液500gと500gのスルホランを80 にて混合した。40gの濃硫酸を加え、透明混合物を100 に加熱し、100 にて15分保持した。次いで50mlを大気圧にて蒸留し、分析した。蒸留物は、32重量%のトリオキサンと0.05重量%のギ酸メチルを含有していた。

50

【 0 1 5 7 】

例 3 (比較例)

ホルムアルデヒドの60重量%水溶液100gに、100 にて5gの硫酸を加えた。15分後、約5gを大気圧にて蒸留した。蒸留物中のトリオキサン濃度は22重量%であった。したがって、蒸留物中のトリオキサン濃度がより高いことから、本発明の方法はより効率的であって、環状アセタールを分離するのにより少ないエネルギーで済む、ということがわかる。

【 0 1 5 8 】

例 4

91gのスルホランに、含水量が約4重量%の市販のパラホルムアルデヒド(アッセイ：96重量%、Acros Organics社から市販)9gを撈拌しながら145 に加えた。パラホルムアルデヒドが溶解するにつれて、温度が122 に低下した。透明溶液を100 に自然冷却した。当該温度にて、トリフリン酸の10重量%スルホラン溶液0.3mlを加えた。1分後、均一溶液を60 に自然冷却し、トリエチルアミンで中和してから分析した。下記の組成であることが見出された：トリオキサン7.0重量%；テトラオキサン0.6重量%；ホルムアルデヒド1重量%。

10

【 0 1 5 9 】

例 5

1.5g/10分のメルトインデックスを有する乾燥ポリオキシメチレンコポリマー(ジオキソランの含量が低い)〔TICONA社の商標名：Hostaform(登録商標)HS15〕10gを、90gのスルホラン中に145 にて撈拌しながら溶解した。この透明溶液を、トリフリン酸の10重量%スルホラン溶液0.4mlを含有する20gのスルホランに120 にて加えた。添加が完了した後、均一溶液を60 に冷却し、トリエチルアミンで中和してから分析した。下記の組成であることが見出された：トリオキサン7.1重量%；テトラオキサン0.75重量%；ホルムアルデヒド0.4重量%；ギ酸メチル<20ppm。

20

【 0 1 6 0 】

例 6

トリフリン酸の代わりに過塩素酸(70重量%水溶液)を使用したこと以外は、実施例5を繰り返した。1.5g/10分のメルトインデックスを有する乾燥ポリオキシメチレンコポリマー(ジオキソランの含量が低い)〔TICONA社の商標名：Hostaform(登録商標)HS15〕10gを、90gのスルホラン中に145 にて撈拌しながら溶解した。この透明溶液を、過塩素酸(70重量%水溶液)の2重量%スルホラン溶液1.2mlを含有する20gのスルホランに120 にて加えた。添加が完了した後、均一溶液を60 に冷却し、トリエチルアミンで中和してから分析した。下記の組成であることが見出された：トリオキサン7.2重量%；テトラオキサン0.8重量%；ホルムアルデヒド0.3重量%；ギ酸メチル<20ppm。

30

【 0 1 6 1 】

例 7 (比較例)

溶媒としてスルホランの代わりにニトロベンゼンを使用したこと以外は、実施例5を繰り返した。1.5g/10分のメルトインデックスを有する乾燥ポリオキシメチレンコポリマー(ジオキソランの含量が低い)〔TICONA社の商標名：Hostaform(登録商標)HS15〕10gを、90gのニトロベンゼン中に145 にて撈拌しながら溶解した。この透明溶液を、トリフリン酸の10重量%スルホラン溶液0.4mlを含有する20gのスルホランに120 にて加えた。添加が完了した後、均一溶液を60 に冷却し、トリエチルアミンで中和してから分析した。下記の組成であることが見出された：トリオキサン6.2重量%；テトラオキサン0.7重量%；ホルムアルデヒド0.7重量%；ギ酸メチル0.5重量%。GCスペクトルはさらに、ニトロベンゼンのそれを超える保持時間の新たなピークを示した。これについてはさらなる分析は行わなかったが、ニトロベンゼンとホルムアルデヒドとの反応生成物と考えられる。したがって、ニトロベンゼンは反応条件下において安定ではなく、副生物(ギ酸メチル)を生成し、このためトリオキサンの収率がより低くなる。

40

【 0 1 6 2 】

例 8

50

溶媒としてスルホランの代わりにジメチルスルホン(30g)とスルホラン(60g)の混合物を使用したこと以外は、実施例5を繰り返した。1.5g/10分のメルトインデックスを有する乾燥ポリオキシメチレンコポリマー(ジオキソランの含量が低い)〔TICONA社の商標名: Hostaform(登録商標)HS15〕10gを、ジメチルスルホン(30g)とスルホラン(60g)の混合物中に145 にて攪拌しながら溶解した。この透明溶液を、トリフリン酸の10重量%スルホラン溶液0.4mlを含有する20gのスルホランに120 にて加えた。添加が完了した後、均一溶液を60 に冷却し、トリエチルアミンで中和してから分析した。下記の組成であることが見出された: トリオキサン7.1重量%; テトラオキサン0.6重量%; ホルムアルデヒド0.8重量%; ギ酸メチル9.4ppm。

【0163】

10

例 9

触媒としてトリフリン酸の代わりに強酸性イオン交換樹脂〔Amberlyst15(登録商標)、湿潤形、DOW CHEMICAL社から市販〕を使用したこと以外は、実施例4を繰り返した。使用の前に、該イオン交換樹脂をスルホランに対して状態調節した(樹脂の細孔中の水のスルホランによる交換)。約4重量%の含水量を有する市販のパラホルムアルデヒド(アッセイ: 96重量%、Acros Organics社から市販)9gを、91gのスルホラン中に145 にて攪拌しながら加えた。パラホルムアルデヒドが溶解するにつれて、温度が122 に低下した。透明溶液を100 に自然冷却した。この温度にて10gのAmberlyst15(登録商標)を加えた。100 にて10分後、反応混合物を50 に冷却したが、沈殿物は形成されなかった。このことは、パラホルムアルデヒドがトリオキサンに転化されたことを示している。反応混合物中のトリオキサンの濃度は6重量%超であると推定された。

20

【0164】

例 10

パラホルムアルデヒド(アッセイ: 96重量%、Acros Organics社から市販)を、約120の温度および80ミリバールの圧力にて約1g/分の速度で熱分解することによって無水ホルムアルデヒドを作製した。ホルムアルデヒドガスを、0.1重量%のトリフリン酸を含む500gのスルホラン(<0.1重量%の水)を収容する吸着カラム中に吸収させた。1時間後、吸着カラム中のスルホランをトリエチルアミンで中和し、GCと亜硫酸塩滴定によって分析した。下記の組成であることが見出された: トリオキサン、8.3重量%; テトラオキサン、1.1重量%; ホルムアルデヒド、0.6重量%。

30

【0165】

例 11

パラホルムアルデヒド(アッセイ: 96重量%、Acros Organics社から市販)を、約120の温度および80ミリバールの圧力にて約1g/分の速度で熱分解することによって無水ホルムアルデヒドを作製した。ホルムアルデヒドガスを、500gのスルホラン(<0.1重量%の水)を収容する吸着カラム中に100 にて吸収させた。50分後、パラホルムアルデヒドのスルホラン溶液が得られた。この溶液に、トリフリン酸の10重量%スルホラン溶液0.4mlを加えた。105 にて1分の反応時間後、均一溶液をトリエチルアミンで中和し、GCと亜硫酸塩滴定によって分析した。下記の組成であることが見出された: トリオキサン、8.1重量%; テトラオキサン、0.9重量%; ホルムアルデヒド、0.9重量%。

40

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11190574.1

(32)優先日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

前置審査

(72)発明者 ハウプス, ミヒャエル

ドイツ国 5 5 5 4 5 パート・クロイツナハ, アウフ・デム・ヴァイアー 1 8

(72)発明者 クルツ, クラウス

ドイツ国 6 5 4 5 1 ケルスターバハ, ルドルフ - ブライトシャイト - シュトラーセ 2 アー

(72)発明者 リングナウ, ユルゲン

ドイツ国 5 5 1 3 0 マインツ - ラウベンハイム, カロリンガーシュトラーセ 1 0

審査官 齋藤 光介

(56)参考文献 特開平06-228126(JP, A)

特公昭47-007029(JP, B1)

特公昭46-031867(JP, B1)

特公昭37-011033(JP, B1)

特表2006-515325(JP, A)

特開平08-291166(JP, A)

YAMAGUCHI T, SYNTHESIS OF CYCLOOLIGOMERS OF FORMALDEHYDE IN LIQUID SULPHUR DIOXIDE, CHEMISTRY & INDUSTRY, 英国, SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY, 1971年10月23日, V43, P 1226-1227

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C08G

CAPLUS/REGISTRY/CASREACT(STN)