

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-65734

(P2014-65734A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014.4.17)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 301/26	(2006.01)	C O 7 D 301/26	4 C O 4 8
C O 7 D 303/08	(2006.01)	C O 7 D 303/08	

審査請求 有 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2013-261013 (P2013-261013)	(71) 出願人	591001248
(22) 出願日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(62) 分割の表示	特願2009-550264 (P2009-550264) の分割		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・ リュ・ドゥ・ランスベーク・310
原出願日	平成20年2月15日 (2008.2.15)	(74) 代理人	100108453
(31) 優先権主張番号	0753375		弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成19年2月20日 (2007.2.20)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	0755448	(72) 発明者	パトリック・ジルボー
(32) 優先日	平成19年6月4日 (2007.6.4)		ベルギー・B-7090・ブレンヌールー コント・シュマン・ドゥ・ラ・フォントネ ル・20
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(31) 優先権主張番号	0757941		
(32) 優先日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エピクロロヒドリンを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】反応媒体のストリッピング及び抽出などの、生成直後のエピクロロヒドリンを取り出す操作を必要とせずに、高いエピクロロヒドリン選択性を保持する、ジクロロプロパノールからのエピクロロヒドリン製造方法を提供する。

【解決手段】 a) エピクロロヒドリンおよび塩を生成するために、液体反応媒体中に、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が10重量%以上である1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールの混合物を、少なくとも1種の塩基性化合物と反応させる工程と、 b) 工程 a) の液体反応媒体の少なくとも一部を、沈降操作前に工程 a) の反応媒体の一部に含有されたエピクロロヒドリンのほとんどを含有する少なくとも第1フラクションと、沈降操作前に工程 a) の反応媒体の一部に含有された塩のほとんどを含有する第2フラクションとが分離される沈降操作に供する工程とを含む、エピクロロヒドリンを製造する方法を実施する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の：

a) 液体反応媒体中で、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が 10 重量% 以上である 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの混合物を、少なくとも 1 種の塩基性化合物と反応させて、エピクロロヒドリンおよび塩を生成させる工程、及び

b) 工程 a) の液体反応媒体の少なくとも一部を沈降操作に供し、ここで、沈降操作前の工程 a) の反応媒体の前記一部に含まれていたエピクロロヒドリンのほとんどを含有する少なくとも第 1 フラクションと、沈降操作前の工程 a) の反応媒体の前記一部に含まれていた塩のほとんどを含有する第 2 フラクションとが分離される工程を含む、エピクロロヒドリンを製造する方法。

10

【請求項 2】

工程 a) の反応媒体の一部を、工程 b) の沈降操作の前に処理に供し、ここで、この処理が、加熱、冷却、希釈、塩の添加、酸化合物、好ましくは塩化水素の添加操作およびこれらの少なくとも 2 つの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) のジクロロプロパノールの少なくとも一部が、グリセロールと塩化水素を含有する塩素化剤との反応、および/または塩化アリルと次亜塩素酸化物との反応、および/またはアリルアルコールと塩素化剤との反応、および/または 2, 3 - ジクロロプロピオンアルデヒドと水素化剤との反応、および/または 1, 2 - ジクロロエチレンとヒドロホルミン化剤との反応、および/または 1, 3 - ジクロロアセトンと水素化剤との反応により得られる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

工程 a) の塩基性化合物が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、これらの水性懸濁液または溶液、ならびにこれらの混合物から選択されると共に、工程 b) の塩が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 5】

工程 b) において分離された第 1 フラクションが、第 1 フラクション 1 kg あたり少なくとも 100 g のエピクロロヒドリンを含むと共に、工程 b) において分離された第 2 フラクションが、第 2 フラクション 1 kg あたり少なくとも 50 g の塩を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 a) および b) が有機溶媒の非存在下に実施され、かつ、工程 b) において分離された第 1 フラクションと第 2 フラクションとの密度の差が少なくとも 0.001 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 b) において分離された第 2 フラクション由来の塩の一部が、工程 a) の反応中に生成したのではなく、工程 a) に添加されたものであり、さらに、ろ過工程が工程 a) と工程 b) との間に実施される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 8】

工程 b) において分離された第 1 フラクションが、エポキシ樹脂などのエポキシ誘導体、クレジル、ブチル、デシル、またはドデシルのグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート及びメタクリレートなどのグリシジルエステル、合成グリセロール、ポリアミド - エピクロロヒドリン樹脂、水処理用の化学配合物などの、例えばポリアクリルアミド、ポリアミン、および第 4 級アンモニウム塩などの食品および飲料用途で使用される生成物、耐水紙を製造するための樹

50

脂、エピクロロヒドリンホモポリマー、エピクロロヒドリン/エチレンオキシドコポリマーおよびエピクロロヒドリン/エチレンオキシド/アリルグリシジルエーテルターポリマーなどのエピクロロヒドリンエラストマー、界面活性剤、リン酸化難燃剤などの難燃剤、カチオン化剤または洗浄成分

の製造方法における反応体として用いられ、且つ/または、

工程 b) において分離された第 2 フラクションが、電気分解方法における反応体として用いられる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 a) および b) が連続モードで実施される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 10】

工程 a) の反応が、0 以上および 100 以下の温度で、0.01 絶対バール以上および 20 絶対バール以下の圧力で、工程 a) がバッチモードで実施される場合には 1 分以上および 240 分以下の時間にわたって、あるいは工程 a) が連続モードで実施される場合には 1 分以上および 240 分以下の滞留時間で実施され、

工程 b) の沈降工程が、0 以上および 100 以下の温度で、0.01 絶対バール以上および 20 絶対バール以下の圧力で、工程 a) がバッチモードで実施される場合には 5 分以上および 120 分以下の時間にわたって、あるいは工程 a) が連続モードで実施される場合には 5 分以上および 120 分以下の滞留時間で実施される、

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 11】

水が、工程 a) において、且つ/または工程 a) と工程 b) との間に、且つ/または工程 b) において添加される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

その塩含有量が水性組成物 1 kg あたり 50 g 以上であると共に、そのエピクロロヒドリン含有量が水性組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上であり 60 g 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法により得られ、前記方法において分離された第 2 フラクションによって構成される水性組成物。

【請求項 13】

a) その含水量が、水性組成物 1 kg あたり 500 g 以上 990 g 以下であり、

30

b) 前記塩が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびに、これらの混合物から選択される無機塩であり、

c) i . 水性組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上 100 g 以下の総含有量の、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、2,3-ジクロロ-1-プロパノール、およびこれらの混合物、

ii . 水性組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上 50 g 以下の総含有量の、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、2-クロロ-1,3-プロパンジオール、およびこれらの混合物、

iii . グリセロール、クロロアセトン、ヒドロキシアセトン、グリシドール、2-クロロ-2-プロペン-1-オールおよびこれらの少なくとも 2 種の混合物、

40

iv . 水性組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上 25 g 以下の含有量の、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにこれらの少なくとも 2 種の混合物から選択される、塩基性無機化合物、

から選択される少なくとも 1 つの化合物を更に含み、

d) その密度が、1.03 以上 1.28 以下であり、且つ、

e) その有機炭素総含有量が、水性組成物 1 kg あたり 40 g C 以下である、

請求項 12 に記載の水性組成物。

【請求項 14】

50

そのエピクロロヒドリン含有量が有機組成物 1 kg あたり 100 g 以上 900 g 以下であると共に、そのクロロアセトン含有量が有機組成物 1 kg あたり 0.005 g 以上 2 g 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法により得られ、前記方法において分離された第 1 フラクションによって構成される有機組成物。

【請求項 15】

a) 有機組成物 1 kg あたり 0.07 g 以上 5 g 以下の含有量でのアクロレイン、
b) 有機組成物 1 kg あたり 0.005 g 以上 5 g 以下の含有量でのメチルグリシジルエーテル、

c) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 0.5 g 以上 20 g 以下である、粗化学式： $C_6H_{10}Cl_2O_2$ 、 $C_6H_{12}Cl_2O$ 、 $C_6H_9Cl_3O_2$ 、および $C_6H_{11}Cl_3O_2$ のクロロエーテル、並びにこれらの少なくとも 2 種の混合物、

d) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 90 g 以上 900 g 以下である、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノール、およびこれらの混合物、

e) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 0.5 g 以上 5 g 以下である、3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオール、およびこれらの混合物、

f) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上 100 g 以下である、グリセロール、ヒドロキシアセトン、グリシドール、およびこれらの少なくとも 2 種の混合物、

g) 有機組成物 1 kg あたり 0.01 g 以上 10 g 以下の含有量の 1, 2, 3 - トリクロロプロパン、

h) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 0.01 g 以上 2 g 以下である、シスおよびトランス 1, 3 - ジクロロプロペン、ならびに、これらの混合物、

i) 有機組成物 1 kg あたり 0.01 g 以上 2 g 以下の含有量の 1, 3 - ジクロロプロパン、

j) 有機組成物 1 kg あたり 0.01 g 以上 2 g 以下の含有量の 2 - クロロ - 2 - プロペン - 1 - オール、

k) 有機組成物 1 kg あたり 1 g 以上 90 g 以下の含有量の水、

l) その含有量の合計が有機組成物 1 kg あたり 0.01 g 以上 10 g 以下である、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびに、これらの少なくとも 2 種の混合物から選択される塩、

m) アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびに、これらの少なくとも 2 種の混合物から選択される塩基性無機化合物、

から選択される少なくとも 1 種の化合物を更に含む、請求項 14 に記載の有機組成物。

【請求項 16】

電気分解方法における請求項 12 または 13 に記載の水性組成物の使用。

【請求項 17】

エポキシ樹脂などのエポキシ誘導体、クレジル、ブチル、デシル、またはドデシルのグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート及びメタクリレートなどのグリシジルエステル、合成グリセロール、ポリアミド - エピクロロヒドリン樹脂、水処理用の化学配合物などの、例えばポリアクリルアミド、ポリアミン、および第 4 級アンモニウム塩などの食品および飲料用途で使用される製品、耐水紙を製造するための樹脂、エピクロロヒドリンホモポリマー、エピクロロヒドリン / エチレンオキシドコポリマーおよびエピクロロヒドリン / エチレンオキシド / アリルグリシジルエーテルターポリマーなどのエピクロロヒドリンエラストマー、界面活性剤、リン酸化難燃剤などの難燃剤、カチオン化剤または洗浄成分の製造方法における、請求項 14 または 15 に記載の有機組成物の使用。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

その塩含有量が水性組成物 1 kg あたり 50 g 以上であると共に、そのエピクロロヒドリン含有量が水性組成物 1 kg あたり 0.1 g 以上 60 g 以下である、水性組成物。

【請求項 19】

そのエピクロロヒドリン含有量が有機組成物 1 kg あたり 100 g 以上 900 g 以下であるとと共に、そのクロロアセトン含有量が有機組成物 1 kg あたり 0.005 g 以上 2 g 以下である、有機組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、以下の特許出願：2007年2月20日に出願のFR0753375、2007年6月04日に出願のFR0755448、2007年9月28日に出願のFR0757941および2007年12月14日に出願の米国仮特許出願第61/013704号明細書の利益を主張し、これらの、内容のすべてが、参照により本出願に援用される。

10

【背景技術】

【0002】

本発明は、エピクロロヒドリンを製造する方法に関する。本発明は、より具体的には、ジクロロプロパノールと塩基性剤との反応によって、エピクロロヒドリンを製造する方法に関する。

【0003】

エピクロロヒドリンは、エポキシ樹脂、合成エラストマー、グリシジルエーテル、ポリアミド樹脂等の製造における反応中間体である (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版、第A9巻、539ページ)。

20

【0004】

ジクロロプロパノールおよび塩基性剤からエピクロロヒドリンを製造する方法においては、ジクロロプロパノールの脱塩化水素に伴って、生成するエピクロロヒドリンの一部が鹸化し、主にグリセロールの生成がもたらされるために、エピクロロヒドリンの収率が低下する。この欠点を解消するために、反応媒体を、例えば水蒸気で、ストリップングすることにより、エピクロロヒドリンを生成した直後に取り出すことが提案されている。この方法による処理では、しかしながら、廃棄する前に処理する必要のある有機物質により汚染された大量の水性排液が生じる ((非特許文献1) ; (非特許文献2))。Solvay & Co. による (特許文献1) においては、エピクロロヒドリンを溶解すると共に水と不混和性 (不水溶性) である溶媒で反応媒体を抽出することにより、エピクロロヒドリンを生成した直後に取り出すことが提案されている。こうした処理の進め方は、分離し、再利用する必要がある第3の物質を導入することによって当該方法を複雑化するという欠点を有する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第3,061,615号明細書

40

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Milchert E. および Goc W., Pol. J. Appl. Chem. 41、113~118ページ (1997年)

【非特許文献2】Kleiboehmer W., Klumpe M. および Popp W., Gewaesserschutz, Wasser, Abwasser, 200 (Wissenschaftlich-Technische Mitteilungen des Instituts zur Foerderung der Wasserguete- und Wassermengenwirtschaft e.V., 2005年、第5巻)、8/1~8/5

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、これらの欠点を有しない一方で、高いエピクロロヒドリン選択性を保持する、ジクロロプロパノールからエピクロロヒドリンを製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、従って、以下の：

a) 液体反応媒体中で、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が10重量%以上である1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの混合物を、少なくとも1種の塩基性化合物と反応させて、エピクロロヒドリンおよび塩を生成させる工程、及び

b) 工程a)の液体反応媒体の少なくとも一部を沈降操作に供し、ここで、沈降操作前の工程a)の反応媒体の前記一部に含まれていたエピクロロヒドリンのほとんどを含有する少なくとも第1フラクションと、沈降操作前の工程a)の反応媒体の前記一部に含まれていた塩のほとんどを含有する第2フラクションとが分離される工程を含む、エピクロロヒドリンを製造する方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書中の以下の記載において、「ジクロロプロパノール」という表記は、他の化合物を全く含まない、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールの混合物を示すために用いられる。

【0010】

「エピクロロヒドリンのほとんど」および「塩のほとんど」という表記は、沈降操作前の工程a)の反応媒体の一部に含まれるエピクロロヒドリンまたは塩の半分以上を意味すると理解される。

【0011】

使用されるジクロロプロパノール中の1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールの含有量が10重量%以上である場合、より穏やかな温度および滞留時間条件下で脱塩化水素反応を実施することが可能であり、従って、もはや、エピクロロヒドリンを形成された直後に取り出す必要はないことが発見された。これらの条件は、この方法の水性排液汚染の原因である二次反応を大きく低減させる。如何なる一の理論的説明にも束縛されることは望まないが、これらの穏やかな反応条件は、塩基性化合物による脱塩化水素の反応における、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール異性体の高い反応性によって可能になったと考えられている。生成した直後にエピクロロヒドリンを取り出す、ストリッピングまたは溶媒抽出を用いる古典的な方法に対して、本発明による方法の利点の中では、以下のものを挙げることができる。

(A) 水蒸気の消費が小さく、従って、省エネルギーであること、

(B) 器具サイズの小型化、

(C) 処理しようとする水性排液の体積の減少、

(D) 例えば前処理のようなさらなる処理を用いることなく、別の製造方法において使用できるエピクロロヒドリンベースの組成物の生成、および

(E) 例えば電気分解処理などにおいて使用できる、塩に富むと共に総有機炭素の少ない水溶液の生成。

【0012】

本発明による方法において、工程a)の反応媒体の一部は、沈降操作の前に処理に供され得る。この処理は、加熱、冷却、希釈、塩の添加、酸化合物の添加操作およびこれらの少なくとも2つの組み合わせから選択され得る。

【0013】

酸化合物の添加により、工程 a) の反応媒体の一部に任意に存在する塩基性化合物の中和が可能となる。添加される酸化合物の量は、一般に、沈降操作前の工程 a) の反応媒体の一部において計測される pH が、5 ~ 9 であるような量である。このような pH の計測には、対象とされる反応媒体がよく攪拌されていることが必要である。沈降操作前の工程 a) の反応媒体の一部の中に依然として任意に存在する塩基性化合物は、エピクロロヒドリン加水分解反応を促進して、選択性の喪失をもたらすことが見出された。

【 0 0 1 4 】

酸化合物は、有機酸および無機酸ならびにこれらの混合物から選択され得る。無機酸が好ましい。「無機酸」という表記は、分子が炭素 - 水素結合を含有しない、塩化水素、硫酸、リン酸、および硼酸などの酸を意味すると理解される。塩化水素ガスまたは塩化水素の水溶液が好ましく、塩化水素水溶液がより好ましい。

10

【 0 0 1 5 】

本発明による方法において、工程 a) のジクロロプロパノールは、例えば、WO 1 9 9 7 / 4 8 6 6 7、米国特許第 6, 3 5 0, 9 2 2 号明細書および米国特許第 5, 7 4 4, 6 5 5 号明細書に記載の塩化アリル次亜塩素酸処理方法、アリルアルコールクロロ化処理、グリセロール塩化水素処理方法、2, 3 - ジクロロプロピオンアルデヒド水素化方法、WO 2 0 0 5 / 1 1 6 0 0 4 に記載の 1, 2 - ジクロロエチレンヒドロホルミン化法、WO 2 0 0 5 / 0 9 7 7 2 2 および WO 2 0 0 3 / 0 6 4 3 5 7 に記載の 1, 3 - ジクロロアセトン水素化処理などの数々の方法から誘導し得る。2, 3 - ジクロロプロピオンアルデヒドは、それ自体、米国特許第 2, 8 6 0, 1 4 6 号明細書および WO 2 0 0 5 / 1 1 6 0 0 4 に記載の通り、アクロレインのクロロ化および / または 1, 2 - ジクロロエチレンのヒドロホルミン化により入手し得る。1, 3 - ジクロロアセトンは、それ自体、WO 2 0 0 5 / 0 9 7 7 2 2 および WO 2 0 0 5 / 1 1 5 9 5 4 に記載の通り、アセトンのクロロ化および / または 1, 3 - ジブromoアセトンから出発する臭素 / 塩素交換により入手し得る。アクロレインは、プロピレンの選択的酸化により入手し得る。1, 2 - ジクロロエチレンは、エタンから開始される塩化ビニルの合成の副生成物であり得、および / またはアセチレンのクロロ化により入手し得る。アセチレンは、「Industrial Organic Chemistry、第 3 完全改訂版、VCH、1997 年、93 ~ 98 ページ」に記載のものなどの、炭化カルシウムの加水分解および / または、粗油さらにはコールといった炭化水素の熱分解などの従来の方法により入手し得る。1, 3 - ジブromoアセトンは、WO 2 0 0 5 / 1 1 5 9 5 4 に記載の通り、アセトンの臭素化により入手し得る。アセトンは、それ自体、「Industrial Organic Chemistry、第 3 完全改訂版、VCH、1997 年、276 ~ 277 および 347 ~ 355 ページ」に記載の通り、例えば、プロピレンの酸化、イソプロパノールの脱水素および / またはクメンヒドロ過酸化物の分解などの従来の方法により入手し得る。

20

30

【 0 0 1 6 】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールの少なくとも一部は、グリセロールと塩素化剤との反応により、且つ / または塩化アリルと次亜塩素酸化剤との反応により、且つ / またはアリルアルコールと塩素化剤との反応により、且つ / または 2, 3 - ジクロロプロピオンアルデヒドと水素化剤との反応により、且つ / または 1, 2 - ジクロロエチレンとヒドロホルミン化剤との反応により、且つ / または 1, 3 - ジクロロアセトンと水素化剤との反応により、入手されることが好ましい。

40

【 0 0 1 7 】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールは、WO 2 0 0 5 / 0 5 4 1 6 7、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 1、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 2、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 3、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 4、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 5、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 6、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 7、WO 2 0 0 6 / 1 0 6 1 5 3、WO 2 0 0 7 / 0 5 4 5 0 5、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 8、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 1 9、WO 2 0 0 6 / 1 0 0 3 2 0、WO 2 0 0 6 / 1 0 6 1 5 4、WO 2 0 0 6 / 1 0 6 1 5 5 および FR 0 6 / 0 5 3 2 5 (すべて、Solvay SA による出願) に記載されている通り、グ

50

リセロールと塩素化剤との反応、および/または塩化アリルとの反応、より好ましくはグリセロールと塩素化剤との反応により入手されることが好ましい。

【0018】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールの少なくとも一部がグリセロールと塩素化剤との反応により入手される場合、この塩素化剤は、Solvaay SAによるWO2005/054167に記載されている通り、塩化水素を含有することが好ましい。塩化水素は、塩化水素のガスもしくは水溶液、またはこれら2種の混合物の形態であってよく、好ましくは塩化水素のガス、または塩化水素のガス及び水溶液の混合物の形態であってよい。グリセロールは、化石または再生可能原料から入手され得る。再生可能材料から入手したグリセロールを用いることが好ましい。特に好適なグリセロールは、鹼化、エステル交換または加水分解反応などの脂肪または植物油または動物由来の油の転換の際に入手し得る。特に好適なグリセロールは、動物性脂肪の転換の際に入手し得る。他の特に好適なグリセロールは、バイオディーゼル製造の際に入手し得る。他の特に好適なグリセロールは、脂肪酸製造の際に入手し得る。

10

【0019】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールは、本発明による方法に対して外来性のジクロロプロパノール、再生ジクロロプロパノール、またはこれら2つの混合物であり得る。「再生ジクロロプロパノール」という表記は、本発明による方法における工程b)の後の工程において分離され、次いで、前記方法の工程a)に再利用されているジクロロプロパノールを意味すると理解される。「外来性のジクロロプロパノール」という用語は、本発明による方法において再利用されていないジクロロプロパノールを意味すると理解される。

20

【0020】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールにおける外来性のジクロロプロパノールの含有量は、一般に、40重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。基本的に外来性のジクロロプロパノールから構成されるジクロロプロパノールが、きわめて好適である。

【0021】

本発明による方法において、ジクロロプロパノールは、一般に、ジクロロプロパノール1kgあたり300g以上、より具体的には400g以上、とりわけ750g以上、多くの場合には800g以上、特に900g以上、好ましくは920g以上の1,3-ジクロロ-2-プロパノールを含有する。ジクロロプロパノール中の1,3-ジクロロ-2-プロパノールのこの含有量は、一般に1kgあたり990g以下であり、通常は960g以下である。1kgあたり925g、930g、935g、940g、945g、950g、または955gの含有量が特に好都合である。本質的に1,3-ジクロロ-2-プロパノールから構成されるジクロロプロパノールを用いることも可能である。

30

【0022】

本発明による方法において、外来性のジクロロプロパノールは、一般に0.11以上、好ましくは0.43以上、より好ましくは0.66以上、最も好ましくは4以上の、1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有量対2,3-ジクロロ-1-プロパノール含有量の比を有する。この比は、一般に99以下である。

40

【0023】

本発明による方法において、再生ジクロロプロパノール中の2,3-ジクロロ-1-プロパノール含有量対1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有量の比は、一般に、外来性のジクロロプロパノールにおいて観察されるこの比よりも高い。これは、最低でも、後者と同等である。特定の一実施形態において、この比は、0.06以上、例えば0.1以上であり、特別な場合には0.5以上である。この比は、通常は10以下、特に8以下、好ましくは5以下であり、最も好ましい場合においては2以下である。0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8および1.9の比が特に好都合である。他の実施形態において、この比は、10超、

50

好ましくは15以上である。この比は、普通、120以下、有利には100以下である。

【0024】

本発明による方法において、反応媒体は水を含有し得る。この水は、ジクロロプロパノールと共に導入され得る。この場合、ジクロロプロパノールおよびジクロロプロパノール含有量により導入された含水量の和と相対的なジクロロプロパノールにより導入された含水量は、一般に5g/kg以上の水、好ましくは20g/kg以上、最も好ましくは50g/kg以上である。この含水量は一般に850g/kg以下である。

【0025】

本発明による方法において、液体反応媒体はカルボン酸をさらに含有し得る。これらの酸は、ジクロロプロパノールと一緒に導入され得ると共に、グリセロールと塩素化剤との反応に対する触媒としてSolvay SAによるWO2005/054167に記載のものなど、またはポリヒドロキシ化脂肪族炭化水素と塩化水素との反応に対する触媒としてWO2006/020234に記載のものなど、またはグリセロールと塩化水素との反応に対する触媒としてWO2006/020234に記載されているものなどであり得る。適切な場合において、ジクロロプロパノールにより導入されたカルボン酸の含有量とジクロロプロパノール含有量との合計に対するカルボン酸の含有量は、一般に、10mol%未満、通常は3mol%未満、好ましくは0.1mol%未満、さらに最も好ましくは0.001mol%未満である。

10

【0026】

本発明による方法において、液体反応媒体は、例えば、塩化水素などの鉱酸をさらに含有し得る。これらの酸は、ジクロロプロパノールにより導入され得る。ジクロロプロパノールにより導入された塩化水素含有量とジクロロプロパノール含有量との合計に対する塩化水素含有量は、一般に50重量%以下、通常は25重量%以下、好ましくは2重量%以下、さらに最も好ましくは0.01重量%以下である。

20

【0027】

本発明による方法において、液体反応媒体は、ジクロロプロパノール、エピクロロヒドリンおよび有機酸以外の有機化合物をさらに含有し得る。これらの有機化合物は、例えば、ジクロロプロパノール合成処理から誘導してよく、例えば、グリセロール、モノクロロプロパンジオール、グリセロールエステル、モノクロロプロパンジオールエステル、ジクロロプロパノールエステル、部分塩素化および/またはエステル化グリセロールオリゴマー、アルデヒド、アクロレイン、クロロアセトン、ならびに、とりわけ1-クロロアセトンなどである。ジクロロプロパノールにより導入された有機化合物の含有量とジクロロプロパノール含有量との合計に対するこれらの化合物の含有量は、一般に、100g/kg以下、好ましくは50g/kg以下および最も好ましくは20g/kg以下である。

30

【0028】

本発明による方法において、工程a)の塩基性化合物は、有機または無機の塩基性化合物であり得る。有機塩基性化合物は、例えば、アミン、ホスフィンおよびアンモニウム、ホスホニウムもしくはアルソニウム水酸化物である。無機塩基性化合物が好ましい。「無機化合物」という表記は、炭素-水素結合を含有しない化合物を意味すると理解される。無機塩基性化合物は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびに、これらの混合物から選択され得る。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、ならびに水酸化物が好ましい。

40

【0029】

本発明による方法において、塩基性化合物は、液体、本質的に無水の固体、水和固体、水性および/あるいは有機溶液または水性および/あるいは有機懸濁液の形態であり得る。塩基性化合物は、本質的に無水の固体、水和固体、水溶液または水性懸濁液の形態であることが好ましい。

【0030】

「本質的に無水の固体」という表記は、含水量が、1kgあたり20g以下、好ましく

50

は 10 g 以下、より好ましくは 1 g 以下である固体を意味すると理解される。

【0031】

「水和固体」という表記は、含水量が、1 kg あたり 20 g 以上 700 g 以下、好ましくは 50 g 以上 650 g 以下、ならびに、最も好ましくは 130 g 以上 630 g 以下である固体を意味すると理解される。物質と 1 つ以上の水分子との固形が組み合わせられた固体を示す水和物が、水和固形分の例である。

【0032】

塩基性化合物が水溶液の形態で用いられる場合、水溶液中のその含有量は、一般に 1 kg あたり 20 g 超、好ましくは 70 g 以上、より好ましくは 150 g 以上である。この含有量は、一般に、工程 a) の反応温度での、水への塩基性固体の溶解度以下である。

10

【0033】

塩基性化合物が水性懸濁液の形態で用いられる場合、水性懸濁液におけるその含有量は、一般に、工程 a) の反応温度での、水への塩基性固体の溶解度を超え、好ましくは 1 kg あたり 20 g 以上、より好ましくは 70 g 以上である。この含有量は、一般に、1 kg あたり 400 g 以下、好ましくは 300 g 未満である。

【0034】

好ましい塩基性化合物は、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カルシウムの濃縮水溶液または懸濁液の形態、または純粋な苛性アルカリ塩水の形態である。

【0035】

水酸化ナトリウムの溶液または懸濁液における水酸化ナトリウム含有量は、一般に、1 kg あたり 30 g 以上、通常は 40 g 以上、特に 60 g 以上、多くの場合、100 g 以上、好ましくは 120 g 以上である。この水酸化ナトリウム含有量は、一般に、1 kg あたり 300 g 以下、通例 250 g 以下、度々、200 g 以下、また、有利には 160 g 以下である。1 kg あたり 125 g、130 g、135 g、140 g、145 g、150 g、および 155 g の含有量が特に好都合である。

20

【0036】

ここで、「純粋な苛性アルカリ塩水」という表記は、例えば、隔膜電気分解方法において生成されるものなどの塩化ナトリウムを含有する水酸化ナトリウムを意味する。純粋な苛性アルカリ塩水の水酸化ナトリウム含有量は、一般に 1 kg あたり 30 g 以上、好ましくは 40 g 以上、より好ましくは 60 g 以上である。この水酸化ナトリウム含有量は、一般に、1 kg あたり 300 g 以下、好ましくは 250 g 以下、より好ましくは 200 g 以下である。純粋な苛性アルカリ塩水の塩化ナトリウム含有量は、一般に、1 kg あたり 30 g 以上、好ましくは 50 g 以上、より好ましくは 70 g 以上である。この塩化ナトリウム含有量は、一般に、250 g 以下、好ましくは 200 g 以下、より好ましくは 180 g 以下である。

30

【0037】

入手可能性と、本発明による方法が確立される産業の現場での経済的最適化とに応じて、数種の塩基性剤の混合物を用いることも可能である。これらの混合物の生成に好ましい塩基性剤は、石灰水および水酸化ナトリウムの溶液および純粋な苛性アルカリ塩水の溶液であり、例えば、石灰水と水酸化ナトリウム溶液との混合物、石灰水と純粋な苛性アルカリ塩水との混合物である。これらの混合物は、これらの塩基性剤の少なくとも 2 種のいかなる相対的な割合で生成されてもよい。これらは、液体反応媒体への導入の前に生成されても、この媒体中で生成されてもよい。

40

【0038】

本発明による方法において、工程 a) での液体反応媒体の含水量は、一般に、液体反応媒体 1 kg あたり 950 g 以下、好ましくは 800 g 以下、特に好ましくは 700 g 以下である。この含水量は、一般に、液体反応媒体 1 kg あたり 100 g 以上、好ましくは 200 g 超、最も好ましくは 350 g 超である。

【0039】

本発明による方法の第 1 の実施形態において、工程 a) では、ジクロロプロパノールは

50

、有効量の塩基性化合物に対して化学量論量または準化学量論量で用いられる。「有効量の塩基性化合物」という表記は、任意に反応媒体中に存在する有機酸および鉱酸との反応のために必要な量に減量された、塩基性化合物の量を意味すると理解される。この場合、ジクロロプロパノール1当量につき1有効当量以上の塩基性化合物が一般に用いられる。ジクロロプロパノール1当量につき1.2有効当量以上の塩基性化合物が通常は用いられ、ジクロロプロパノール1当量につき1.5有効当量以上の塩基性化合物が頻繁に用いられ、さらに、ジクロロプロパノール1当量につき5有効当量以下の塩基性化合物が一般に用いられる。

【0040】

本発明による方法の、第2の、好ましい実施形態においては、工程a)で、ジクロロプロパノールは塩基性化合物の有効量に対して過剰量で用いられる。この場合、ジクロロプロパノール1当量につき0.99有効当量以下の塩基性化合物が一般に用いられる。ジクロロプロパノール1当量につき0.95有効当量以下の塩基性化合物が通常は用いられ、0.8有効当量以下の塩基性化合物が頻繁に用いられ、最低でも0.2有効当量の塩基性化合物が用いられる。ジクロロプロパノールに対する不足量の塩基性化合物で作業する利点は、工程(a)および(b)中のエピクロロヒドリン分解反応(とりわけ、加水分解反応)を低減させることが可能なことである。従って、沈降操作をより長い時間にわたって実施することができ、これは、第1フラクションと第2フラクションとをより良好に分離するために好ましい。

10

【0041】

工程a)の液体反応媒体は、有機溶媒を含有し得る。エピクロロヒドリンを溶解すると共に、水と混和性ではない、または水ときわめて混和性ではないすべての有機物質が溶媒として用いられ得る。「水と混和性ではない、または水ときわめて混和性ではない有機物質」という表記は、水への溶解度が25で50g/kg以下である有機物質を意味すると理解される。これらの化合物は、本方法の工程a)の反応の最中に用いられる反応体およびその最中に形成される生成物を含まない。溶媒とジクロロプロパノールとの間の重量比として表記される、工程a)の液体反応媒体の溶媒含有量は、一般に9以下、通例8以下、度々、5以下、特に2以下、多くの場合、1以下、非常に多くの場合0.8以下、有利には0.5以下、例えば0.3以下、および好ましくは0.1以下である。工程a)の液体反応媒体の溶媒含有量は、通例、ジクロロプロパノールの80重量%以下、通常は50重量%以下、多くの場合、30重量%以下および好ましくは10重量%以下である。工程a)の液体反応媒体の溶媒含有量は、一般にジクロロプロパノールの0.01重量%以上、頻繁に、0.1重量%以上、度々、1重量%以上、有利には5重量%以上である。最も著しく好ましくは、工程a)の液体反応媒体は、有機溶媒を含有せず、すなわち、ジクロロプロパノールの0.01重量%未満の溶媒含有量を有する。言及しようとするジクロロプロパノールの含有量は、工程a)の反応前の含有量である。

20

30

【0042】

工程a)は、バッチ、半連続または連続的モードで実施され得る。工程a)の反応媒体が連続的に供給され、また取り除かれる、連続モードが好ましい。

【0043】

本発明による方法において、工程a)の反応は、一般に100以下、通常は90以下、頻繁に、80以下、度々、65以下および非常に多くの場合50以下の温度で実施される。この反応温度は、一般に0以上、頻繁に、10以上、度々、15以上、多くの場合、30以上、有利には40以上である。41、42、43、44、45、46、47、48、および49の温度が特に好都合である。

40

【0044】

本発明による方法において、工程a)の反応は、一般に、20絶対バール以下、好ましくは15絶対バール以下、特に好ましくは10絶対バール以下の圧力で実施される。この反応圧力は、一般に0.01絶対バール以上、好ましくは0.1絶対バール以上、特に好ましくは0.2絶対バール以上である。0.6~1.4絶対バールの圧力が特に好適であ

50

る。0.7～1.3絶対バールの圧力が特に好都合である。0.8絶対パール、0.9絶対パール、1.0絶対パール、1.1絶対パール、および1.2絶対バールの圧力がよりとりわけ好都合である。

【0045】

反応器は、栓流タイプ、攪拌タンクタイプ、または再生ループタイプの反応器であってよい。各プレートで攪拌を伴うプレートカラムの形態であり得る。反応体は、別々に、または予め混合されて導入されてもよい。

【0046】

この反応は、反応体の温度の制御を介した反応器作動温度を制御することにより、断熱的に実施され得る。この反応はまた、反応体の温度の制御を介した反応器作動温度の制御で、および熱交換により等温的に実施され得る。熱交換は、ジャケット、内部熱交換器または外部熱交換器を用いることで達成され得る。

10

【0047】

工程a)の反応は、ジクロロプロパノールと塩基性剤との、相互に良好な分散を確実にするように激しい攪拌を伴って実施されても、あるいはまた攪拌せずに実施されてもよい。すべての攪拌方法が好適であり、ブレード、タービンによる反応器内での攪拌、あるいはポンプを用いる外部的なシャトルによる攪拌などが挙げられる。

【0048】

エピクロロヒドリンの生成に好適な選択性は、バッチモードでの攪拌反応器において、または連続攪拌反応器において得られる。

20

【0049】

本発明による方法の工程a)がバッチモードで、またはピストン型反応器で実施される場合、反応時間は、一般に、1分以上、通常は2分以上、および頻繁に、5分以上である。この時間は、一般に240分以下、通常は180分以下、頻繁に、150分以下およびより具体的には130分以下である。

【0050】

本発明による方法の工程a)が連続モードで実施される場合、反応液体の体積対液体反応体の総体積流量の比として定義される滞留時間は、一般に、1分以上、通常は4分以上、および頻繁に、7分以上である。この滞留時間は、一般に、240分以下、通常は180分以下、頻繁に、150分以下、より具体的には60分以下、多くの場合、30分以下、有利には20分以下および特に10分以下である。

30

【0051】

媒体の温度、時間、攪拌および組成は、一般に、不足する反応体(ジクロロプロパノールまたは塩基性化合物)の転換が、20%以上、度々、30%以上、頻繁に、40%以上、多くの場合、50%以上、有利には75%以上および特に90%以上となるよう調節される。

【0052】

本発明による方法において、工程b)の沈降操作は、重力により、または遠心分離により実施され得る。重力による沈降が好ましい。

【0053】

本発明による方法において、工程b)の沈降操作は、一般に、0以上、頻繁に、5以上、度々20以上、非常に多くの場合30以上、また、有利には50以上の温度で実施される。この反応温度は、一般に、100以下、度々85以下、多くの場合75以下、また、有利には60以下である。

40

【0054】

本発明による方法において、工程b)の沈降操作は、一般に、20絶対パール以下、好ましくは15絶対パール以下、特に好ましくは10絶対パール以下の圧力で実施される。この反応圧力は、一般に0.01絶対パール以上、好ましくは0.1絶対パール以上、特に好ましくは0.2絶対パール以上である。0.6～1.4絶対バールの圧力が特に好適である。0.7～1.3絶対バールの圧力が特に好都合である。0.8、0.9、1.0

50

、 1 . 1 および 1 . 2 絶対パールの圧力がさらにとりわけ好都合である。

【 0 0 5 5 】

工程 b) は、バッチ、半連続、または連続モードで実施され得る。連続モードが好ましい。

【 0 0 5 6 】

工程 b) の沈降操作がバッチモードで実施される場合、この沈降操作は、一般に、5分以上および通常は10分以上の時間にわたって実施される。工程 b) の沈降操作の時間は、一般に120分以下である。

【 0 0 5 7 】

工程 b) の沈降操作が連続モードで実施される場合、この沈降操作は、沈降タンクにおける相の各々について等しい、または任意に異なる滞留時間で実施され得る。これらの滞留時間は、一般に5分以上、通常は10分以上である。工程 b) の沈降操作の時間は一般に120分以下である。

10

【 0 0 5 8 】

本発明による方法において、工程 b) において分離された第1フラクションと第2フラクションとの間の密度の差は、0 . 0 0 1 以上、度々0 . 0 0 2 以上、多くの場合0 . 0 1 以上、特に0 . 0 5 以上である。密度におけるこの差は、通常は、0 . 2 以下である。0 . 0 6、0 . 0 7、0 . 0 8、0 . 0 9、0 . 1、0 . 1 1、0 . 1 2、0 . 1 3、0 . 1 4、0 . 1 5、0 . 1 6、0 . 1 7、0 . 1 8 および 0 . 1 9 の差が特に好適である。

20

【 0 0 5 9 】

これら2つのフラクション間の密度の差は、独立して、第1フラクション由来の有機構成成分の性質および含有量、ならびに、第2フラクションの塩分により左右される。第1フラクションの密度は、工程 a) におけるエピクロロヒドリン形成の程度を低減させることにより、またはいくらかの1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび/あるいはいくらかの2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールを工程 a) と工程 b) との間に再導入することにより、増加させ得る。最も密度の大きい相が第1フラクションであることが好ましい。第2フラクション中の塩が塩化ナトリウムである場合、第2フラクションの塩含有量が20重量%であると、すべての場合においてこれら2つのフラクションの分離が可能となる。第2フラクションにおける塩含有量が25重量%である場合には、第1フラクションが最も高い密度を有することとなるように、第1フラクション中の1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの合計濃度が少なくとも15%超である必要がある。

30

【 0 0 6 0 】

工程 b) において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1kgあたり、少なくとも100g、好ましくは200g以上、なお一層好ましくは300g以上、さらにより好ましくは400g以上、なお特に好ましくは500g以上、さらになお特に好ましくは600g以上、それよりもなお特に好ましくは700g以上、最も好ましくは800g以上、まさに最も好ましくは850g以上のエピクロロヒドリンを含有する。分離された第1フラクションのエピクロロヒドリン含有量は、一般に、1kgあたり900g以下である。分離された第1フラクションのエピクロロヒドリン含有量は、例えば、有機溶媒の使用、および/または1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールの混合物の不完全な転換に依存する。

40

【 0 0 6 1 】

工程 b) において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1kgあたり2g以下のクロロアセトンg、好ましくは0 . 3g以下、より好ましくは0 . 1g以下、および最も好ましくは0 . 0 5g以下を含有する。クロロアセトン含有量は、一般に、1kgあたり0 . 0 0 5g以上である。

【 0 0 6 2 】

工程 b) において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1kgあ

50

たり5 g以下、好ましくは0.3 g以下、より好ましくは0.1 g以下のアクロレインを含有する。アクロレイン含有量は、一般に0.07 g/kg以上である。

【0063】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1 kgあたり20 g以下、好ましくは5 g/kg以下、より好ましくは2 g/kg以下、および最も好ましくは1 g/kg以下のクロロエーテルを含有する。クロロエーテルの含有量は、一般に0.5 g/kg以上である。

【0064】

クロロエーテルは、分子が少なくとも1個の塩素原子および少なくとも1個の酸素原子を含む化合物であり、この酸素原子は、2個の炭素原子に結合している。エピクロロヒドリンは、ここでは、クロロエーテルとしてはみなされない。これらのクロロエーテルは、好ましくは、6個の炭素原子を含有する。これらのクロロエーテルは、好ましくは2個、時には3個の塩素原子を含有する。これらのクロロエーテルは、好ましくは、2個の酸素原子を含有する。これらのクロロエーテルは、粗化学式： $C_6H_{10}Cl_2O_2$ 、 $C_6H_{12}Cl_2O$ 、 $C_6H_9Cl_3O_2$ 、 $C_6H_{11}Cl_3O_2$ の化合物、およびこれらの少なくとも2種の混合物から選択されることが好ましい。

10

【0065】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1 kgあたり10 g以下、好ましくは5 g以下、より好ましくは0.5 g以下、および最も好ましくは0.1 g以下の、粗式 $C_6H_{10}Cl_2O_2$ のクロロエーテルを含有する。このクロロエーテルの含有量は、一般に、1 kgあたり0.05 g以上である。

20

【0066】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1 kgあたり5 g以下、好ましくは2 g以下、より好ましくは0.5 g以下、および最も好ましくは0.1 g以下の、粗式 $C_6H_{12}Cl_2O$ のクロロエーテルを含有する。このクロロエーテルの含有量は、一般に1 kgあたり0.05 g以上である。

【0067】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1 kgあたり5 g以下、好ましくは2 g以下、より好ましくは0.5 g以下、および最も好ましくは0.1 g以下の、粗式 $C_6H_9Cl_3O_2$ /kgのクロロエーテルを含有する。このクロロエーテルの含有量は、一般に、1 kgあたり0.02 g以上である。

30

【0068】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、第1フラクション1 kgあたり5 g以下、好ましくは2 g以下、なお一層好ましくは1 g以下、および最も好ましくは0.6 g以下の、粗式 $C_6H_{11}Cl_3O_2$ のクロロエーテルを含有する。このクロロエーテルの含有量は、一般に1 kgあたり0.5 g以上である。

【0069】

工程b)において分離された第1フラクションは、一般に、例えば、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、2,3-ジクロロ-1-プロパノールおよびこれらの混合物などの、他の有機化合物を含有する。これらのジクロロプロパノールの含有量の合計は、一般に、第1フラクション1 kgあたり900 g以下、好ましくは800 g以下、より好ましくは700 g以下、なお一層好ましくは500 g以下、さらにより好ましくは300 g以下、特に好ましくは200 g以下、特に好ましくは150 g以下である。これらのジクロロプロパノールの含有量の和は、一般に、1 kgあたり90 g以上である。この合計の値が、1 kgあたり100 g、110 g、120 g、130 g、および140 gであると特に好都合である。2,3-ジクロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロ-3-プロパノールとの比は、通常は0.06以上、度々0.1以上、頻繁に0.5以上である。この比は、通常は10以下、一般に8以下、多くの場合5以下、特に2以下である。0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8および1.9の比が特に好都合である。

40

50

【0070】

工程 b) において分離された第 1 フラクシオンは、一般に、エピクロロヒドリン、クロロアセトン、アクロレイン、クロロエーテル、およびジクロロプロパノールに加えて、他の有機化合物を含有する。

【0071】

後者は、ジクロロプロパノール製造方法から得たものであってよく、および/または本発明による方法の工程 a) の際にジクロロプロパノールと塩基性化合物との反応中に生成され得る。これらの化合物の例は、グリセロール、3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオールおよびこれらの混合物、ヒドロキシアセトン、グリシドール、メチルグリシジルエーテル、1, 2, 3 - トリクロロプロパン、シスおよびトランス 1, 3 - ジクロロプロペン、1, 3 - ジクロロプロパン、ならびに、2 - クロロ - 2 - プロペン - 1 - オールである。

10

【0072】

グリセロール、ヒドロキシアセトンおよびグリシドールの含有量の和は、一般に第 1 フラクシオン 1 k g あたり 100 g 以下、頻繁に 50 g 以下、通常は 30 g 以下、特に 10 g 以下、より具体的には 1 g 以下である。これらの含有量の和は、一般に、1 k g あたり 0.1 g 以上である。

【0073】

3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオールおよび 2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオールの含有量の和は、一般に第 1 フラクシオン 1 k g あたり 5 g 以下、好ましくは 3 g 以下、より好ましくは 1 g 以下である。この和は一般に、1 k g あたり 0.5 g 以上である。

20

【0074】

メチルグリシジルエーテル含有量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 5 g 以下、好ましくは 3 g 以下、およびより好ましくは 1 g 以下である。この含有量は、一般に、1 k g あたり 0.005 g 以上である。

【0075】

1, 2, 3 - トリクロロプロパン含有量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 10 g 以下、好ましくは 5 g 以下、より好ましくは 3 g 以下、最も好ましくは 1 g 以下である。この含有量は、一般に、1 k g あたり 0.01 g 以上である。

【0076】

シスおよびトランス 1, 3 - ジクロロプロペンの含有量の和は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 2 g 以下、好ましくは 1 g 以下、およびより好ましくは 0.1 g 以下である。この和は一般に 0.01 g 以上である。

30

【0077】

1, 3 - ジクロロプロパン含有量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 2 g 以下、好ましくは 1 g 以下、およびより好ましくは 0.5 g 以下である。この含有量は、一般に、1 k g あたり 0.01 g 以上である。

【0078】

2 - クロロ - 2 - プロペン - 1 - オール含有量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 2 g 以下、好ましくは 1 g 以下、およびより好ましくは 0.5 g 以下である。この含有量は、一般に、1 k g あたり 0.01 g 以上である。

40

【0079】

工程 b) において分離された第 1 フラクシオンは、一般に、水、ならびに、塩基性化合物および塩などの無機化合物を含有する。含水量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 90 g 以下、頻繁に 80 g 以下、通常は 50 g 以下、より具体的には 30 g 以下、およびさらにより具体的には 15 g 以下である。含水量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 1 g 以上である。塩含有量は、一般に、第 1 フラクシオン 1 k g あたり 10 g 以下、頻繁に 5 g 以下、通常は 2 g 以下、より具体的には 0.1 g 以下、さらにより具体的には 0.015 g 以下である。この塩含有量は、一般に、1 k g あたり 0.01 g 以上である。

50

【0080】

工程 b) において分離された第 1 フラクシオンは、エポキシ樹脂などのエポキシ誘導体、クレジルグリシジルなどのグリシジルエーテル、ブチル、デシルまたはドデシルエーテル、グリシジリアクリレートおよびメタクリレートなどのグリシジルエステル、合成グリセロール、ポリアミド - エピクロロヒドリン樹脂、水処理用の化学配合物などの、例えばポリアクリルアミド、ポリアミンおよび第 4 級アンモニウム塩といった食品および飲料用途において用いられることとなる生成物、耐水紙を製造するための樹脂、エピクロロヒドリンホモポリマー、エピクロロヒドリン / エチレンオキシドコポリマーおよびエピクロロヒドリン / エチレンオキシド / アリルグリシジルエーテルターポリマーなどのエピクロロヒドリンエラストマー、界面活性剤、リン酸化難燃剤などの難燃剤、カチオン化剤または洗淨成分を製造するための方法における反応体として、用いられ得る。

10

【0081】

本発明はまた、そのエピクロロヒドリン含有量が、組成物 1 k g あたり 1 0 0 g 以上 9 0 0 g 以下であると共に、そのクロロアセトン含有量が組成物 1 k g あたり 0 . 0 0 5 g 以上 2 g 以下である、おそらくは、工程 b) において分離された第 1 フラクシオンが有機組成物を構成する、上述の方法により得られた有機組成物に関する。

【0082】

本発明はまた、エポキシ樹脂などのエポキシ誘導体、クレジルグリシジルなどのグリシジルエーテル、ブチル、デシルまたはドデシルエーテル、グリシジリアクリレートおよびメタクリレートなどのグリシジルエステル、合成グリセロール、ポリアミド - エピクロロヒドリン樹脂、水処理用の化学配合物などの、例えばポリアクリルアミド、ポリアミンおよび第 4 級アンモニウム塩といった食品および飲料用途において用いられることとなる生成物、耐水紙を製造するための樹脂、エピクロロヒドリンホモポリマー、エピクロロヒドリン / エチレンオキシドコポリマーおよびエピクロロヒドリン / エチレンオキシド / アリルグリシジルエーテルターポリマーなどのエピクロロヒドリンエラストマー、界面活性剤、リン酸化難燃剤などの難燃剤、カチオン化剤または洗淨成分を製造する方法における、この有機組成物の使用に関する。

20

【0083】

本発明はまた、そのエピクロロヒドリン含有量が組成物 1 k g あたり 1 0 0 g 以上 9 0 0 g 以下であると共に、そのクロロアセトン含有量が組成物 1 k g あたり 0 . 0 0 5 g 以上 2 g 以下である有機組成物に関する。

30

【0084】

本発明による方法において、工程 b) において分離された第 2 フラクシオンに含まれる塩は、有機または無機の塩であり得る。無機塩が好ましい。「無機塩」という表記は、その構成イオンが炭素 - 水素結合を含有しない塩を意味すると理解される。

【0085】

本発明による方法において、工程 b) において分離された第 2 フラクシオンは、一般に水を含む。含水量は、一般に、第 2 フラクシオン 1 k g あたり 5 0 0 g 以上、好ましくは 6 0 0 g 以上、より好ましくは 7 0 0 g 以上、さらに特に好ましくは 7 5 0 g 以上の水である。含水量は、一般に、第 2 フラクシオン 1 k g あたり 9 9 0 g 以下、好ましくは 9 5 0 g 以下、より好ましくは 9 0 0 g 以下、さらに特に好ましくは 8 5 0 g 以下の水である。

40

【0086】

本発明による方法において、工程 b) において分離された第 2 フラクシオンは、一般に、1 k g あたり少なくとも 5 0 g の塩、好ましくは少なくとも 1 0 0 g の塩、より好ましくは少なくとも 1 5 0 g の塩、最も好ましくは少なくとも 2 0 0 g の塩を含む。最も具体的には、塩濃度は、この第 2 フラクシオンにおける塩の溶解限度未満である。これは、塩の析出が本方法を複雑化するためである。この析出は、設備の詰まりおよび析出した塩結晶中への有機化合物の捕捉をもたらし得る。工程 a) において、且つ / または工程 a) と工程 b) との間において、且つ / または工程 b) において、反応体と共に導入された水の

50

全体的バランスに応じて水を添加することにより、工程 b) において分離された第 2 フラクションにおける塩の溶解限度未満にとどめられることが見出された。工程 a) における反応体を希釈することによるこの反応体と一緒にの導入が、工程 b) において分離された第 2 フラクションにおける塩析出を回避するための簡単な方法である。

【 0 0 8 7 】

塩含有量を、工程 b) において分離された第 2 フラクションにおけるその溶解度の限界とすることには、二重の利点がある。これは、一方では、第 2 フラクションにおける有機化合物の濃度の低減を可能とする（塩析効果）と共に、他方では、第 1 フラクションの含水量の低減を可能とする。

【 0 0 8 8 】

本発明による方法の工程 b) において分離された第 2 フラクション中に存在する塩は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびに、これらの混合物から選択されることが好ましい。これらの塩の一部は、本発明による方法の工程 a) の、ジクロロプロパノールと塩基性剤との反応過程においては産生され得ない。それ故、これらの塩は、例えば反応体中に存在し得る。「反応体」という用語は、ジクロロプロパノールおよび塩基性化合物を意味すると理解される。これらの塩はまた、本発明による方法の工程 a) または工程 b) において、沈降操作の前に、添加され得る。これらの塩は、工程 a) の反応において部分的に形成されると共に、塩基性化合物中に部分的に存在することが好ましい。

【 0 0 8 9 】

本発明による方法において、第 2 フラクションは、有機化合物を含有し得る。後者は、ジクロロプロパノール製造方法由来のものであってよく、且つ/または本発明による方法の工程 a) の最中のジクロロプロパノールと塩基性化合物との反応中に生成され得る。これらの化合物の例は、エピクロロヒドリン、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノール、グリセロール、3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオール、2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオール、クロロアセトン、ヒドロキシアセトン、グリシドールおよび 2 - クロロ - 2 - プロペン - 1 - オールである。

【 0 0 9 0 】

工程 b) において分離された第 2 フラクションのエピクロロヒドリン含有量は、一般に、第 2 フラクション 1 k g あたり 0 . 1 g 以上、好ましくは 1 g 以上、より好ましくは 5 g 以上、最も好ましくは 1 0 g 以上である。この含有量は、一般に、1 k g あたり 6 0 g、好ましくは 5 0 g、なお一層好ましくは 4 0 g および最も好ましくは 3 5 g を超えない。

【 0 0 9 1 】

工程 b) において分離された第 2 フラクションの 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールおよび 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノール含有量の和は、一般に、第 2 フラクション 1 k g あたり 0 . 1 g 以上、好ましくは 1 g 以上、より好ましくは 2 g 以上である。この和は、一般に、1 k g あたり 1 0 0 g 以下、好ましくは 8 0 g 以下、なお一層好ましくは 4 0 g 以下である。

【 0 0 9 2 】

工程 b) において分離された第 2 フラクションの 3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオールおよび 2 - クロロ - 1, 3 - プロパンジオール含有量の和は、一般に第 2 フラクション 1 k g あたり 5 0 g 以下、好ましくは 1 0 g 以下、なお一層好ましくは 1 g 以下である。この和は、一般に、1 k g あたり 0 . 1 g 以上である。

【 0 0 9 3 】

本発明による方法において、分離された第 2 フラクションは、塩基性化合物、好ましくは無機塩基性化合物を含有し得る。この無機塩基性化合物は、アルカリまたはアルカリ土類金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、およびこれらの少なくとも 2 種の混合物から選択され得る。無機塩基性化合物含有量は

10

20

30

40

50

、一般に第2フラクション1kgあたり0.1g以上、好ましくは0.5g以上、より好ましくは1g以上である。この含有量は、一般に第2フラクション1kgあたり25g以下、好ましくは10g以下、より好ましくは5g以下である。

【0094】

工程b)において分離された第2フラクションの総有機炭素(TOC)含有量は、一般に、工程b)において分離された第2フラクション1kgあたりの炭素が40g以下、頻繁に16g以下、通常は13g以下である。

【0095】

工程b)において分離された第2フラクションの密度は、一般に、1.03以上、好ましくは1.07以上、さらに特に好ましくは1.11以上である。密度は、一般に、1.28以下、好ましくは1.21以下、なお一層好ましくは1.20以下、および最も好ましくは1.19以下である。

10

【0096】

工程b)において分離された第2フラクションは、例えば電気分解方法などに差し向けて良い。電気分解方法は、例えば、無機塩が塩化ナトリウムである場合などに塩素および水酸化ナトリウムを生成するための方法である。

【0097】

このような方法において生成される水酸化ナトリウムは、有利には、本発明による方法の工程a)に再利用され得る。

【0098】

このような方法において生成される塩素は、有利には、塩酸製造のための合成、または塩酸が副生成物の1つである合成において使用してよい。この塩酸は、ジクロロプロパノールを合成するための方法における原料として使用してよい。

20

【0099】

本発明はまた、その塩含有量が組成物1kgあたり50g以上であると共に、そのエピクロロヒドリン含有量が1kgあたり0.1g以上60g以下であって、上述の方法により得られたものであってよい水性組成物に関し、ここで、工程b)において分離された第2フラクションがこの水性組成物を構成する。この水性組成物は、塩およびエピクロロヒドリンの他に、1,3-ジクロロ-2-プロパノールおよび3-クロロ-1,2-プロパンジオールを含み得る。塩含有量は、1kgあたり50g以上、好ましくは100g以上、特に好ましくは150g以上、最も好ましくは200g以上である。エピクロロヒドリン含有量は、1kgあたり0.1g以上、好ましくは1g以上、特に好ましくは2g以上である。エピクロロヒドリン含有量は、1kgあたり60g以下、好ましくは50g以下、特に好ましくは40g以下、最も好ましくは35g以下である。1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有量は、1kgあたり0.1g以上、好ましくは1g以上、特に好ましくは2g以上である。1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有量は、1kgあたり100g以下、好ましくは80g以下、特に好ましくは40g以下である。3-クロロ-1,2-プロパンジオール含有量は、1kgあたり50g以下、好ましくは10g以下、特に好ましくは1g以下である。3-クロロ-1,2-プロパンジオール含有量は、1kgあたり0.1g以上である。水性組成物の密度は、1.03以上、好ましくは1.07以上、特に好ましくは1.11以上である。この密度は、1.28以下、好ましくは1.21以下、より好ましくは1.20以下、特に好ましくは1.19以下である。

30

40

【0100】

本発明はまた、この水性組成物の電気分解方法における使用に関する。

【0101】

本発明はまた、その塩含有量が1kgあたり50g以上であると共に、そのエピクロロヒドリン含有量が1kgあたり0.1g以上60g以下である水性組成物に関する。

【0102】

本発明による方法の工程b)においては、第3のフラクションを分離することも可能である。この第3のフラクションは、一般に、上述の通り、1種以上の塩から構成される。

50

【0103】

本発明による方法は、工程 a) と工程 b) との間に少なくとも 1 つの補足的工程を含んでいてもよい。

【0104】

この補足的工程は、ろ過または遠心分離工程であり得る。ろ過工程が好ましい。このろ過工程により、沈降工程 b) を妨げる可能性がある固体化合物の除去を可能とすることが可能となる。これらの固形分は、例えば、工程 a) の反応中に生成された塩であるか、または上述の通り反応体と一緒に導入されたものである。後者の事例には、塩基性化合物が、炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムなどのあまり溶解性ではない塩を含有し得る石灰水である場合に、より著しく該当する。

10

【0105】

この補足的工程は、上述したものなどの有機溶媒の添加からも構成され得る。本発明による方法の反応工程 a) と沈降工程 b) との間に有機溶媒を添加することは好ましくない。

【0106】

以下の実施例は、しかしながら、本発明を限定することなく例示することを意図している。

【実施例】

【0107】

実施例 1 (本発明による)

1 リットルガラスサーモスタット付き反応器に、258.76 g の 1,3 - ジクロロ - 2 - プロパノール (2.01 mol) を充填した。フラスコに、20 分かけて、25 にて激しく攪拌しつつ、397.1 g の NaOH の 19.1 重量 % 水溶液 (1.90 mol) を添加した。添加の終了時に、得られた混合物を分液漏斗に移した。その密度が 1.185 である 179.39 g の第 1 フラクションと、その密度が 1.182 である 488.95 g の第 2 フラクションとを回収した。分離した第 1 フラクションおよび第 2 フラクション 1 kg 中のグラム数で表記した組成が表 1 に記載されている (M.C. = 主構成成分)。

20

【0108】

分離した第 2 フラクション中のエピクロロヒドリンの割合は、生成した総エピクロロヒドリンの 3.3 % を占めるのみである。全体的なエピクロロヒドリン選択性は、消費された塩基に対して 94.0 % である。

30

【0109】

【表 1】

表 1

構成成分	分離した 第1フラクション	分離した 第2フラクション
水	13	M.C.
NaCl	0.041	226.5
NaOH		0.16
エピクロロヒドリン	891	11.1
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	95	2.5
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	0.2	0.44
グリセロール	<0.1	
クロロアセトン	<0.1	-
ヒドロキシアセトン	<0.1	<0.01
グリシドール	<0.1	2.6
TOC (g C/l)		8.7

10

【0110】

20

実施例 2 (本発明による)

1リットルガラスサーモスタット付き反応器に、258gの1,3-ジクロロ-2-プロパノール(2.0mol)および73.2gの水を充填した。フラスコに、20分かけて、5にて激しく攪拌しつつ、213gのNaOHの30重量%水溶液(1.60mol)を添加した。35分の補足的な攪拌時間の後、得られた混合物を分液漏斗に移した。その密度が1.23である206.4gの第1フラクションと、その密度が1.18である324.7gの第2フラクションとを回収した。分離した第1フラクションおよび第2フラクション1kgあたりのグラム数で表記された組成が表2に記載されている(M.C.=主構成成分)。

【0111】

30

分離した第2フラクション中のエピクロロヒドリンの割合は、生成した総エピクロロヒドリンの1.3%を占めるに過ぎない。全体的なエピクロロヒドリン選択性は、消費された塩基に対して99.5%である。

【0112】

【表 2】
表 2

構成成分	分離した 第1フラクション	分離した 第2フラクション
水	21	M.C.
NaCl	0.036	215.2
NaOH		0.24
エピクロロヒドリン	703	6.6
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	275	11
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	0.3	3.2
グリセロール	-	0.2
クロロアセトン	< 0.01	-
ヒドロキシアセトン	0.02	< 0.01
グリシドール	0.5	3
TOC (g C/l)		9.6

10

【0113】

20

実施例 3 (本発明による)

1 リットルガラスサーモスタット付き反応器に、258 g の 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール (2.0 mol) および 123.1 g の水を充填した。フラスコに、20 分かけて、45 にて激しく攪拌しつつ、213 g の NaOH の 30 重量% 水溶液 (1.60 mol) を添加した。2 分の補足的な攪拌時間の後、得られた混合物を分液漏斗に移した。その密度が 1.23 である 194.2 g の第 1 フラクションと、その密度が 1.19 である 393.9 g の第 2 フラクションとを回収した。分離した第 1 フラクションおよび第 2 フラクション 1 kg あたりのグラム数で表記された組成が表 3 に記載されている。

【0114】

分離した第 2 フラクション中のエピクロロヒドリンの割合は、生成した総エピクロロヒドリンの 1.9% を占めるに過ぎない。エピクロロヒドリン選択性は、消費された塩基に対して 94.7% である。

30

【0115】

【表 3】

表 3

構成成分	分離した 第1フラクション	分離した 第2フラクション
水	21	M.C.
NaCl	0.015	226.5
NaOH		0.16
エピクロロヒドリン	708	6.7
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	271	9
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	0.3	2.2
グリセロール	-	0.1
クロロアセトン	0.05	-
ヒドロキシアセトン	0.02	< 0.01
グリシドール	0.06	2.6

40

50

【0116】

実施例4（本発明による）

1リットルガラスサーモスタット付き反応器に、56.2gの88重量%CaO（1.77mol）および200.2gの水を充填した。フラスコに、1分かけて、45にて激しく攪拌しつつ、反応温度に予熱した258gの1,3-ジクロロ-2-プロパノール（2.0mol）を添加した。120分の補足的な攪拌時間の後、得られた混合物を多孔性ガラスでろ過し、この濾液を分液漏斗に移した。17.5gの含湿固体、その密度が1.206である177.7gの第1フラクションと、その密度が1.278である292.2gの第2フラクションとを回収した。分離した第1フラクションおよび第2フラクション1kgあたりのグラム数で表記された組成が表4に記載されている。

10

【0117】

100で乾燥させた固体の重量は9.6gであり、これは、45重量%のカルシウム、29重量%の塩化物を含有しており、その塩基性は、CaOとしての表記で22.1%である。第2の分離したフラクション中のエピクロロヒドリンの割合は、生成された総エピクロロヒドリンの2.2%を占めるに過ぎない。エピクロロヒドリン選択性は、生成された無機塩化物に対して90.8%である。

【0118】

【表4】

表4

構成成分	分離した 第1フラクション	分離した 第2フラクション
水	12	M.C.
CaCl ₂	0.025	297
CaO		1.2
エピクロロヒドリン	759	10.4
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	228	1.9
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	0.7	0.14
グリセロール	0.4	-
クロロアセトン	0.05	-
ヒドロキシアセトン	0.02	0.03
グリシドール	1.4	0.01
TOC (g C/l)		12

20

30

【0119】

実施例5～9（本発明による）

72mlガラスサーモスタットジャケット付き反応器に、水酸化ナトリウムおよびジクロロプロパノールを連続的に供給した。反応媒体を絶えず激しく攪拌した。連続的な溢流により反応器から出た液体混合物を回収し、次いで、バッチモードにてガラス漏斗中で分離させ、第1フラクションおよび第2フラクションを得た。反応温度、滞留時間、水酸化ナトリウム含有量、ジクロロプロパノール組成物、反応体の流量、有機相および水性相の組成および密度、水性相のpH、ならびに、水酸化ナトリウムおよび2ジクロロプロパノール異性体の転換率が表6に記載されている。

40

【0120】

【表 5】

表 6

試験	番号	5	6	7	8	9
反応器体積	(ml)	72	72	72	72	72
温度	(°C)	25	25	25	25	65
滞留時間	(min)	14.4	20	20	20	20
実施						
水性水酸化ナトリウム中のNaOH含有量	(g/kg)	188.2	185.4	185.4	185	185
水性水酸化ナトリウムの流量	(g/h)	226.2	162.4	155.2	157.1	157.1
ジクロロプロパノール中の1,3-ジクロロ-2-プロパノール含有量	(g/kg)	1000	1000	1000	500	500
ジクロロプロパノール中の2,3-ジクロロ-1-プロパノール含有量	(g/kg)				500	500
ジクロロプロパノールの流量	(g/h)	151.3	109.0	117.2	117.2	117.2
塩基/(1,3-ジクロロ-2-プロパノール+2,3-ジクロロ-1-プロパノール)	(mol/mol)	0.91	0.89	0.79	0.8	0.8
製造						
反応器を出るときのpH計測値		13.1	13.0	12.6	13.8	11.5
分離した第1フラクション						
流量	(g/h)	102.8	71.6	83.1	94	80.4
密度	(g/ml)	1.2	1.184	1.204	1.209	1.223
エピクロロヒドリン	(g/kg)	864	862	741	501	667
1,3-ジクロロ-2-プロパノール(1,3-D)	(g/kg)	116	118	233	4	6
2,3-ジクロロ-1-プロパノール(2,3-D)	(g/kg)				438	280
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	(g/kg)	0.1	0.1	0.3	0.1	
グリセロール	(g/kg)	-	0.1	0.1	-	
クロロエーテル	(g/kg)	0.94	0.91	0.81	8.94	5.3
H ₂ O	(g/kg)	14	14	20	29	23
NaCl	(g/kg)	0.018	0.02	0.061	0.28	0.076

10

20

30

40

【表 6】

試験	番号	5	6	7	8	9
分離した 第2フラクション						
流量	(g/h)	270.4	195.5	187.6	179.4	181
密度	(g/ml)	1.202	1.253	1.187	1.179	1.172
総有機炭素	(gC/l)	8	8	8.1	10	12
エピクロロヒドリン	(g/kg)	12.4	12.2	11.3	11.6	9.7
1,3-ジクロロ-2-プロパノール(1,3-D)	(g/kg)	2.09	2.1	4.4	0.02	0.06
2,3-ジクロロ-1-プロパノール(2,3-D)	(g/kg)				0.1	4.6
3-クロロ-1,2-プロパンジオール	(g/kg)	0.16	0.14	0.15	0.1	0.1
グリセロール	(g/kg)	0	0.1	0.1	0.1	0.1
クロロエーテル	(g/kg)		0.1	0.13	0.35	
NaCl	(g/kg)	237	239	243	204	245
NaOH	(g/kg)	0.3	1.2	0.4	20.6	0.2
NaOHの転換率	(% mol/mol)	99.8	99.2	99.7	87	99.9
1,3-D + 2,3-Dの総 転換率	(% mol/mol)	92	92	83	65	80
消費したNaOHに 対するEPI選択性	(% mol/mol)	94	93	96	84	83

10

20

30

【手続補正書】

【提出日】平成26年1月17日(2014.1.17)

【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】

以下の：

a) 液体反応媒体中で、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、または、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が10重量%以上である1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの混合物を、少なくとも1種の塩基性化合物と反応させて、エピクロロヒドリンおよび塩を生成させる工程、及び

b) 工程a)の液体反応媒体の少なくとも一部を沈降操作に供し、ここで、沈降操作前の工程a)の反応媒体の前記一部に含まれていたエピクロロヒドリンのほとんどを含有する少なくとも第1フラクションと、沈降操作前の工程a)の反応媒体の前記一部に含まれていた塩のほとんどを含有する第2フラクションとが分離される工程を含む、エピクロロヒドリンを製造する方法。

【請求項2】

工程 a) において、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が 10 重量% 以上である 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの前記混合物を、少なくとも 1 種の塩基性化合物と反応させて、エピクロロヒドリンおよび塩を生成させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) において、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール含有量が 7.5 重量% 以上である 1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノールと 2, 3 - ジクロロ - 1 - プロパノールとの前記混合物を、少なくとも 1 種の塩基性化合物と反応させて、エピクロロヒドリンおよび塩を生成させる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 a) の液体反応媒体が、ジクロロプロパノールの 10 重量% 以下の有機溶媒を含む、請求項 1 ~ 3 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 a) の反応媒体の一部を、工程 b) の沈降操作の前に処理に供し、ここで、この処理が、加熱、冷却、希釈、塩の添加、塩化水素の添加操作およびこれらの少なくとも 2 つの組み合わせから選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 a) のジクロロプロパノールの少なくとも一部が、グリセロールと塩化水素を含有する塩素化剤との反応、および / または塩化アリルと次亜塩素酸化剤との反応、および / またはアリルアルコールと塩素化剤との反応、および / または 2, 3 - ジクロロプロピオンアルデヒドと水素化剤との反応、および / または 1, 2 - ジクロロエチレンとヒドロホルミル化剤との反応、および / または 1, 3 - ジクロロアセトンと水素化剤との反応により得られる、請求項 1 ~ 3 及び 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) の塩基性化合物が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、これらの水性懸濁液または溶液、ならびにこれらの混合物から選択されると共に、工程 b) の塩が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩およびホウ酸塩、ならびにこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 b) において分離された第 1 フラクションが、第 1 フラクション 1 kg あたり少なくとも 100 g のエピクロロヒドリンを含むと共に、工程 b) において分離された第 2 フラクションが、第 2 フラクション 1 kg あたり少なくとも 50 g の塩を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 b) において分離された第 2 フラクションが、第 2 フラクション 1 kg あたり少なくとも 500 g の水を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 a) および b) が有機溶媒の非存在下に実施され、かつ、工程 b) において分離された第 1 フラクションと第 2 フラクションとの密度の差が少なくとも 0.001 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) において分離された第 1 フラクションと第 2 フラクションとの密度の差が、0.2 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 b) において分離された第 2 フラクション由来の塩の一部が、工程 a) の反応中に生成したものではなく、工程 a) に添加されたものであり、さらに、ろ過工程が工程 a) と工程 b) との間に実施される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 b) において分離された第 1 フラクションが、
エポキシ樹脂、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、合成グリセロール、ポリアミ
ド - エピクロロヒドリン樹脂、食品および飲料用途で使用される製品、エピクロロヒドリ
ンエラストマー、界面活性剤、難燃剤、カチオン化剤または洗淨成分
の製造方法における反応体として用いられ、且つ / または、

工程 b) において分離された第 2 フラクションが、電気分解方法における反応体として
用いられる、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 a) および b) が連続モードで実施される、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載
の方法。

【請求項 1 5】

工程 a) の反応が、0 以上および 1 0 0 以下の温度で、0 . 0 1 絶対バール以上お
よび 2 0 絶対バール以下の圧力で、工程 a) がバッチモードで実施される場合には 1 分以
上および 2 4 0 分以下の時間にわたって、あるいは工程 a) が連続モードで実施される場
合には 1 分以上および 2 4 0 分以下の滞留時間で実施され、

工程 b) の沈降工程が、0 以上および 1 0 0 以下の温度で、0 . 0 1 絶対バール以
上および 2 0 絶対バール以下の圧力で、工程 a) がバッチモードで実施される場合には 5
分以上および 1 2 0 分以下の時間にわたって、あるいは工程 a) が連続モードで実施され
る場合には 5 分以上および 1 2 0 分以下の滞留時間で実施される、
請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

水が、工程 a) において、且つ / または工程 a) と工程 b) との間に、且つ / または工
程 b) において添加される、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/013,704

(32)優先日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 フィリップ・クラフ

ベルギー・B - 1 6 4 0 ・ロード・サン・ジェネズ・アヴニュ・シモーヌ・2 1 アー

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB04 CC01 UU03 UU05 XX02

【外国語明細書】

2014065734000001.pdf