

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7635232号  
(P7635232)

(45)発行日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(24)登録日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 7 F 5/04 (2006.01) C 0 7 F 5/04 A

請求項の数 15 (全12頁)

(21)出願番号	特願2022-530907(P2022-530907)	(73)特許権者	508020155
(86)(22)出願日	令和2年11月19日(2020.11.19)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(65)公表番号	特表2023-504248(P2023-504248		ピア
	A)		B A S F S E
(43)公表日	令和5年2月2日(2023.2.2)		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/082655		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(87)国際公開番号	WO2021/104982		ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開日	令和3年6月3日(2021.6.3)		Carl - Bosch - Strasse
審査請求日	令和5年11月16日(2023.11.16)		3 8 , 6 7 0 5 6 Ludwigsha
(31)優先権主張番号	19212588.8		fen am Rhein , Germa
(32)優先日	令和1年11月29日(2019.11.29)		ny
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	110002572
			弁理士法人平木国際特許事務所
		(72)発明者	ヴェルト, キャスリン ルイーズ マリー
			テレス

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オリゴエチレングリコールメチルエーテルポレートを製造する方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

オリゴエチレングリコールメチルエーテルポートを製造する方法であって、

a)ホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを反応器(10)に供給し、得られた混合物を反応させて、オリゴエチレングリコールメチルエーテルポレート、水、並びに未反応のホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを含む粗生成物を得る工程と、

b)粗生成物を反応蒸留装置(30)に供給し、ホウ酸の完全な転化までホウ酸をオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させる工程と、

c)水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置(30)の塔頂から凝縮器(34)に移送し、凝縮液体流を反応蒸留装置(30)の塔頂に再循環させる工程と、

d)オリゴエチレングリコールメチルエーテルポートを含有する塔底生成物流を反応蒸留装置(30)から引き抜き、塔底生成物流の一部をリボイラー(33)に移送し、得られた蒸気流を反応蒸留装置(30)の塔底セクションに再循環させる工程とを含む、方法。

## 【請求項2】

オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルが、トリエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルポレートが、トリエチレングリコールメチルエーテルポレートである、請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

10

20

工程(a)において反応器(10)に供給されるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルとホウ酸とのモル比が、3.01:1 ~ 3.4:1である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

反応器(10)の温度が、60 ~ 90 であり、反応器(10)の圧力が、1.0バール(絶対圧) ~ 2.0バール(絶対圧)である、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

工程(a)の反応器(10)中での混合物の滞留時間が、2時間 ~ 5時間である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

反応器でのホウ酸の転化率が、30% ~ 90%である、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項7】

工程(a)の反応が、非連続的に行われ、得られた粗生成物が、タンク(20)中でバツファリソグされ、工程(b) ~ 工程(d)が、タンク(20)から取り出した粗生成物のフィード流を用いて連続的に行われる、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

工程(d)の塔底生成物流中におけるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルの質量分率が、0重量% ~ 12重量%である、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

工程(d)の塔底生成物流中における水の質量分率が、0.05重量%未満である、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項10】

塔底生成物流のAPHA色数が、50未満である、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

反応蒸留装置(30)が、10ミリバール(絶対圧) ~ 30ミリバール(絶対圧)の塔頂圧力、及び150 ~ 200 の塔底温度で運転される、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

再循環される凝縮液体流と反応蒸留装置(30)の塔頂から引き抜かれた蒸留物流との還流比が、質量基準で0.2 ~ 0.5である、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項13】

反応蒸留装置(30)の精留セクション(31)の理論段数とストリッピングセクション(32)の理論段数との比が、1:2 ~ 1:4である、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

反応蒸留装置のストリッピングセクション(32)の理論段数が、2 ~ 15である、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

工程(c)において、未凝縮蒸気流が、凝縮器(34)から、液体凝縮物として水が引き抜かれるさらなる凝縮器(35)に移送される、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本発明は、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレート<sub>2</sub>を製造する方法であって、ホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを反応蒸留装置中で反応させることによる、方法に関する。

【背景技術】

【0002】

トリエチレングリコールメチルエーテルボレート<sub>2</sub>は、その非常に優れた性能のためにブレイキ液の主成分であり、非常に良好な熱安定性及び低粘度を特徴とする。このボレート<sub>2</sub>は、ホウ酸とグリコールエーテルとのエステル化反応で製造される。一般に、反応混合物 50

は、生成物のトリエチレングリコールメチルエーテルボレート、副生物の水、反応体のトリエチレングリコールモノメチルエーテル、さらには重沸点成分及び金属不純物を含む。従来の製造プロセスでは、この反応混合物は、一連の蒸留塔又は複数の側流抜き出し口を備えた単一の蒸留塔のいずれかを用いた蒸留によって分離される。

【0003】

中国特許第104447829(A)号の文書には、単一の蒸留塔によるトリエチレングリコールメチルエーテルボレートの製造プロセスが開示されている。所望される生成物は、蒸留塔のストリッピングセクションから側流抜き出し口を介して回収される。この蒸留塔設計により、不純物及び重質分が塔底生成物として分離されることから、非常に純粋なトリエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造することができる。トリエチレングリコールモノメチルエーテルは、精留セクションの側流抜き出し口から引き抜かれ、一方水は、蒸留物として得られる。しかし、必要とされる生成物の仕様を実現するためには、蒸留塔中に高い理論段数が必要である。さらに、高い還流比も必要であり、プロセスのエネルギー需要が高まる結果となる。エネルギー需要はさらに、未転化トリエチレングリコールモノメチルエーテルの蒸発だけでなく、全ボレート生成物流の蒸発によっても増加する。高いエネルギー需要に対応するために、プロセスは、複数の段で内部熱交換型とされる。回収されたトリエチレングリコールモノメチルエーテルは、反応混合物の予備加熱に用いられる。さらに、反応混合物は、引き抜かれたトリエチレングリコールメチルエーテルボレートによっても予備加熱される。その後、トリエチレングリコールメチルエーテルボレートは、塔頂で回収された凝縮水によって冷却される。ボレートを高純度で得ることができるものの、このプロセスは、高いエネルギー需要、高い設備コスト、内部熱交換に起因する複雑なプロセス挙動のために困難なプロセス管理戦略が必要となることを特徴とする。

【0004】

欧州特許出願公開第1661901(A1)号の文書には、ホウ酸又は三酸化ホウ素から、反応蒸留塔中でのアルコールとの反応によるホウ酸エステルの製造プロセスが開示されており、この場合、蒸留が、塔内部において少なくとも部分的に抽出と重なり合っている。開示される具体的なアルコールは、メタノール、エタノール、及びプロパノールである。このプロセスの生成物としての対応するボレートは、アルコールとの軽沸点共沸混合物を形成し、このため、重なり合った抽出部を備えた反応蒸留塔及びさらなる物質としての抽出剤の設計が必要となる。ボレートは、塔頂から引き抜かれ、抽出剤は、塔底から引き抜かれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】中国特許第104447829(A)号

【文献】欧州特許出願公開第1661901(A1)号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、低い全体としてのエネルギー需要、低い設備コスト、及び円滑な運転範囲を特徴とする、高純度オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的は、請求項1に記載のオリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法により、本発明に従って実現される。この方法の有利な実施形態及びさらなる展開は、従属請求項2～15に提示される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明に従う第一の実施形態として、トリエチレングリコールメチルエーテルボ

10

20

30

40

50

レートを製造するためのプロセスフローシートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の第一の主題は、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法であって、

a)ホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを反応器に供給し、得られた混合物を反応させて、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレート、水、並びに未反応のホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを含む粗生成物を得る工程と、

b)粗生成物を反応蒸留装置に供給し、ホウ酸の完全な転化までホウ酸をオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させる工程と、

c)水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移送し、凝縮液体流を反応蒸留装置の塔頂に再循環させる工程と、

d)オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを含有する塔底生成物流を反応蒸留装置から引き抜き、塔底生成物流の一部をリボイラーに移送し、得られた蒸気流を反応蒸留装置の塔底セクションに再循環させる工程とを含む、方法である。

10

【0010】

本発明の範囲内において、「オリゴ」という用語は、「ジ」、「トリ」、及び「テトラ」を意味する。したがって、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルは、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はテトラエチレングリコールモノメチルエーテルであってよい。それに応じて、以下「ボレート」と称する場合もあるオリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートは、ジエチレングリコールメチルエーテルボレート、トリエチレングリコールメチルエーテルボレート、又はテトラエチレングリコールメチルエーテルボレートであってよい。

20

【0011】

本発明の第一の主題の第一の実施形態では、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルは、ジエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートは、ジエチレングリコールメチルエーテルボレートである。ジエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法は、

30

a)ホウ酸及びジエチレングリコールモノメチルエーテルを反応器に供給し、得られた混合物を反応させて、ジエチレングリコールメチルエーテルボレート、水、並びに未反応のホウ酸及びジエチレングリコールモノメチルエーテルを含む粗生成物を得る工程と、

b)粗生成物を反応蒸留装置に供給し、ホウ酸の完全な転化までホウ酸をジエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させる工程と、

c)水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移送し、凝縮液体流を反応蒸留装置の塔頂に再循環させる工程と、

d)ジエチレングリコールメチルエーテルボレートを含有する塔底生成物流を反応蒸留装置から引き抜き、塔底生成物流の一部をリボイラーに移送し、得られた蒸気流を反応蒸留装置の塔底セクションに再循環させる工程とを含む。

40

【0012】

本発明の第一の主題の第二の実施形態では、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルは、トリエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートは、トリエチレングリコールメチルエーテルボレートである。トリエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法は、

a)ホウ酸及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルを反応器に供給し、得られた混合物を反応させて、トリエチレングリコールメチルエーテルボレート、水、並びに未反応のホウ酸及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルを含む粗生成物を得る工程と、

b)粗生成物を反応蒸留装置に供給し、ホウ酸の完全な転化までホウ酸をトリエチレング

50

リコールモノメチルエーテルと反応させる工程と、

c)水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移送し、凝縮液体流を反応蒸留装置の塔頂に再循環させる工程と、

d)トリエチレングリコールメチルエーテルボレートを含む塔底生成物流を反応蒸留装置から引き抜き、塔底生成物流の一部をリボイラーに移送し、得られた蒸気流を反応蒸留装置の塔底セクションに再循環させる工程とを含む。

【0013】

本発明の第一の主題の第三の実施形態では、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルは、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートは、テトラエチレングリコールメチルエーテルボレートである。テトラエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造する方法は、

a)ホウ酸及びテトラエチレングリコールモノメチルエーテルを反応器に供給し、得られた混合物を反応させて、テトラエチレングリコールメチルエーテルボレート、水、並びに未反応のホウ酸及びテトラエチレングリコールモノメチルエーテルを含む粗生成物を得る工程と、

b)粗生成物を反応蒸留装置に供給し、ホウ酸の完全な転化までホウ酸をテトラエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させる工程と、

c)水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移送し、凝縮液体流を反応蒸留装置の塔頂に再循環させる工程と、

d)テトラエチレングリコールメチルエーテルボレートを含む塔底生成物流を反応蒸留装置から引き抜き、塔底生成物流の一部をリボイラーに移送し、得られた蒸気流を反応蒸留装置の塔底セクションに再循環させる工程とを含む。

【0014】

工程(a)において、反応体のホウ酸及びオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルが、反応器に供給される。好ましくは、固体のホウ酸が、液体のオリゴエチレングリコールモノメチルエーテル中に完全に溶解され、十分に混合される。混合及び溶解は、例えばスターラーのような対応する混合装置を提供することによって、すべて反応器中で行われてよい。混合及び溶解はまた、ミキシングポンプのようなプレミキサーを例とする反応器以外の装置中で、部分的に又はすべて行われてもよい。

【0015】

エステル化反応において、目的の生成物オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートが形成される。副生物として水が形成される。エステル化反応は、平衡によって制限されるものであり、その意味するところは、従来プロセスでは、平衡を所望されるボレート側にシフトされるためには、著しく過剰のホウ酸が必要になるということである。しかし、本発明によると、工程(a)の反応器中では、反応の一部が行われるだけであり、一方ホウ酸を完全に転化する反応の残りの部分は、工程(b)の反応蒸留装置で行われる。したがって、本発明に従う方法は、反応器及び反応蒸留装置中の反応管理という点で自由度を与えるものである。

【0016】

好ましい実施形態では、反応器内部での反応は、反応器に供給される反応体のモル比に由来する平衡状態まで行われる。

【0017】

本発明に従う方法の好ましい実施形態では、反応器には小過剰のアルコールが供給される。工程(a)において反応器に供給されるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルとホウ酸とのモル比は、好ましくは3.01:1~3.4:1、より好ましくは3.25:1~3.35:1である。アルコールを過剰とすることの1つの利点は、化学平衡を所望されるボレートの側へシフトさせることであり、これを用いて、反応器中に、したがって反応蒸留装置へのフィード中に、より多くのボレートを生成させることができる。さらなる利点は、アルコール

10

20

30

40

50

を過剰とすることにより、アルコールが生成物のボレートよりも低い沸点を有し、及び未反応のアルコールが塔底生成物流中に含まれることから、反応蒸留塔の塔底温度の低下が得られることである。

【0018】

反応器中の温度は、好ましくは60 ~ 90、より好ましくは75 ~ 85 である。反応器は、温度を所望される範囲内に維持するために、加熱ジャケット、内部コイル、又は外部ループに熱交換器を例えば備えていてもよい。

【0019】

反応器内部でのエステル化反応は、好ましくは周囲圧力又は僅かに高められた圧力で行われる。反応器中の圧力は、好ましくは1.0バール(絶対圧)~2.0バール(絶対圧)、好ましくは1.1バール(絶対圧)~1.3バール(絶対圧)である。

10

【0020】

さらに、反応器中での混合物の滞留時間は、2時間~5時間であることが好ましい。

【0021】

好ましくは、反応器内部でのエステル化反応に対する上述したパラメータは、反応器でのホウ酸の転化率が30%~90%となるように選択される。反応器中に存在するオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルに応じて、転化率の好ましい範囲は、滞留時間終了時の粗生成物の水含有量の好ましい範囲に繋がる。

【0022】

オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルがジエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートがジエチレングリコールメチルエーテルボレートである場合、滞留時間終了時の粗生成物の水含有量は、3.5重量%~11.5重量%であることが好ましい。

20

【0023】

オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルがトリエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートがトリエチレングリコールメチルエーテルボレートである場合、滞留時間終了時の粗生成物の水含有量は、2.6重量%~8.8重量%であることが好ましい。

【0024】

オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルがテトラエチレングリコールモノメチルエーテルであり、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートがテトラエチレングリコールメチルエーテルボレートである場合、滞留時間終了時の粗生成物の水含有量は、2.1重量%~7.1重量%であることが好ましい。

30

【0025】

工程(a)の反応器中での反応の完了後、粗生成物は、反応蒸留装置に供給され、それによって、ホウ酸の完全な転化まで、ホウ酸をオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルと反応させる。反応器の内容物は、反応蒸留装置へ直接供給されてよい。好ましくは、反応器の内容物は、バッファタンクに放出され、反応蒸留装置は、バッファタンクから供給される。この場合、反応器は、粗生成物の製造後すぐに、さらなる使用のために利用可能である。粗生成物の分離及び精製、並びにさらなる粗生成物バッチを形成するための新しい反応は、時間が節約されるように同時に行われてもよい。

40

【0026】

本発明に従う方法の好ましい実施形態では、工程(a)の反応は、非連続的に行われ、一方工程(b)~工程(d)は、工程(a)で製造された粗生成物のフィード流を用いて連続的に行われる。より好ましくは、工程(a)の反応は、非連続的に行われ、得られた粗生成物は、タンク中で緩衝処理(バッファリング)され、工程(b)~工程(d)は、タンクから取り出した粗生成物のフィード流を用いて連続的に行われる。

【0027】

本発明によると、反応蒸留装置は、少なくとも1つの凝縮器及び1つのリボイラーを備え、この構成により、水を含有する蒸留物流を反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移して、凝

50

縮液体流を反応蒸留装置の塔頂に再循環させること、オリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを含む塔底生成物流を反応蒸留装置から引き抜くこと、塔底生成物流の一部をリボイラーに移送して、得られた蒸気流を反応蒸留装置の塔底セクションに再循環させること、が可能となる。

【0028】

反応蒸留装置中では、未反応のホウ酸が未反応のオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルと反応して、所望される生成物のボレート及び副生物の水が形成される。反応と蒸留との組み合わせにより、副生物の水は、反応混合物から連続的に除去される。このことによって、反応平衡を所望される生成物のボレートの側へシフトさせ、反応体であるホウ酸の完全な転化が可能となる。水は、反応蒸留装置の塔頂で得られ、一方生成物のボレートはその塔底で得られる。

10

【0029】

反応蒸留装置は、液相と気相との間の質量交換を促進する内部構造物を備える。内部構造物は、例えばトレイ、不規則充填物、又は規則充填物であってよい。好ましくは、内部構造物として規則充填物が用いられる。

【0030】

好ましい実施形態では、反応蒸留装置の供給段と塔頂との間にある精留セクションは、1~3段の理論段に相当する内部構造物を備える。これによって、エーテルと水との適切な分離が確保される。

【0031】

さらに好ましい実施形態では、反応蒸留装置の供給段と塔底との間にあるストリップングセクションは、2~15段の理論段に、より好ましくは5~10の理論段に相当する内部構造物を備える。理論段数は、好ましくは、反応体であるホウ酸の完全な転化のために十分な滞留時間が確保されるように選択される。

20

【0032】

反応蒸留装置の精留セクションの理論段数とストリップングセクションの理論段数との比は、好ましくは1:2~1:4、より好ましくは1:2.5~1:3.5である。好ましい範囲内の比の場合、ストリップングセクションでの反応の完全な転化に十分な滞留時間、及び精留セクションでの副生物の水の除去の両方が確保されることが示された。

【0033】

本発明によると、主として水を含む蒸留物流は、反応蒸留装置の塔頂から凝縮器に移送される(工程(c))。蒸留物流は、少なくとも部分的に凝縮され、凝縮液体流は、還流流として反応蒸留装置の塔頂に再循環される。本発明に従う方法の好ましい実施形態では、還流比、すなわち再循環される凝縮液体流と反応蒸留装置の塔頂から引き抜かれた蒸留物流との質量比は、質量基準で0.2~0.5である。この低い還流比によって、所望されるボレート生成物の品質を損なうことなく、本技術分野で公知の方法と比較した場合のエネルギー消費の著しい削減がもたらされる。

30

【0034】

この実施形態の好ましい変型例では、反応蒸留装置は、さらなる凝縮器を備える。以降では「還流凝縮器」と称する第一の凝縮器では、反応蒸留装置の塔頂からの蒸留物流が部分的に凝縮される。凝縮液体流は、有機化合物を豊富に含んでおり、還流流として反応蒸留装置の塔頂に再循環される。未凝縮の蒸気流は、水を豊富に含んでおり、さらなる凝縮器に移送される。このさらなる凝縮器では、水を豊富に含む蒸気流が少なくとも部分的に凝縮され、液体凝縮物として水を引き抜くことができるようになる。この2段階凝縮器の発想により、アルコール(エーテル)損失の最小化、及びプロセスから引き抜かれる廃水のTOC(全有機炭素)含有量の最小化が可能となる。

40

【0035】

本発明によると、主としてオリゴエチレングリコールメチルエーテルボレートを含む塔底生成物流が、反応蒸留装置から引き抜かれる(工程(d))。塔底生成物流の一部は、リボイラーに移送され、蒸発され、反応蒸留装置の塔底セクションに再循環される。塔底生

50

成物は、未転化オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを含有し得る。

【0036】

好ましくは、反応蒸留装置の塔底は、例えば塔底液溜めのホールドアップを最小限とすることによって、塔底生成物の滞留時間が最小となるように設計される。

【0037】

好ましい実施形態では、反応蒸留装置は、10ミリバール(絶対圧)~30ミリバール(絶対圧)、より好ましくは10ミリバール(絶対圧)~20ミリバール(絶対圧)の塔頂圧力で運転される。反応蒸留装置の塔頂の圧力が低いことは、反応蒸留装置の塔底から得られるポレート生成物流の低い温度に繋がり、最終生成物の色という点で高品質になるという好ましい効果がある。

10

【0038】

さらなる好ましい実施形態では、反応蒸留装置は、7 ~ 25、より好ましくは10 ~ 15 の塔頂温度で運転される。

【0039】

さらなる好ましい実施形態では、反応蒸留装置は、150 ~ 200 の塔底温度で運転される。製造されるオリゴエチレングリコールメチルエーテルポレートに応じて、好ましい範囲は以下の通りである。

【0040】

ジエチレングリコールメチルエーテルポレートを製造する方法では、反応蒸留装置は、好ましくは150 ~ 180 の塔底温度で運転される。

20

【0041】

トリエチレングリコールメチルエーテルポレートを製造する方法では、反応蒸留装置は、好ましくは160 ~ 190、より好ましくは170 ~ 190 の塔底温度で運転される。

【0042】

テトラエチレングリコールメチルエーテルポレートを製造する方法では、反応蒸留装置は、好ましくは170 ~ 200 の塔底温度で運転される。

【0043】

本発明に従う方法の好ましい実施形態では、工程(d)の塔底生成物流中におけるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルの質量分率は、0重量%~12重量%、より好ましくは1重量%~9重量%である。これは、工程(a)で反応器に供給されるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルとホウ酸とのモル比、及び反応蒸留装置の運転パラメータを適切に選択することによって実現することができる。

30

【0044】

本発明に従う方法のさらなる好ましい実施形態では、工程(d)の塔底生成物流中における水の質量分率は、0.05重量%未満、好ましくは0.02重量%未満である。これは、工程(a)で反応器に供給されるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルとホウ酸とのモル比、及び反応蒸留装置の運転パラメータを適切に選択することによって実現することができる。

【0045】

本発明に従う方法のさらなる好ましい実施形態では、塔底生成物流のAPHA色数(ASTM D1209-05(2019))は、50未満、好ましくは20未満である。これは、ポレートの高温度での長い滞留時間を回避する穏和な反応及び分離プロセスをもたらすように反応蒸留装置の運転パラメータを適切に選択することによって実現することができる。

40

【0046】

本発明に従う方法は、反応器中で粗生成物を形成し、それに続く反応蒸留装置中で反応体のホウ酸を完全に転化することによる、反応を2つの部分に分割することを主たる理由として、本技術分野で公知の従来法と比較していくつかの利点を有している。

- 穏和なプロセス条件によって、生成物ポレートに対する熱ストレスが最小限に抑えられ、変色の少ない生成物が得られる。さらに、高沸点不純物の形成が回避され、生成物ポレートを塔底生成物として引き抜くことができるようになる。

50

- 反応蒸留装置において副生物の水を効率的に連続して分離することにより、最終生成物の非常に低い水含有量が実現され、高品質の生成物ボレートが得られる。

- この方法は、還流比が低いこと及び所望される生成物ボレートを塔底生成物として引き抜くことにより、低いエネルギー消費を特徴とする。

- 従来の蒸留法と比較して、不純物を最小限に抑えるための側流抜き出し口が不要である。

#### 【0047】

本発明を、図面を参照して以下でより詳細に説明する。図面は、原理を表すものとして解釈されたい。図面は、例えば特定の寸法又は設計変形形態に関して、本発明のいかなる制限も構成するものではない。図面において、

図1は、本発明に従う第一の実施形態として、トリエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造するためのプロセスフローシートを示す。

#### 【実施例】

#### 【0048】

##### [実施例1]

図1は、本発明に従う第一の実施形態として、トリエチレングリコールメチルエーテルボレートを製造するためのプロセスフローシートを示す。

#### 【0049】

ホウ酸及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルを、3.3:1のモル比で反応器10に供給した。反応器10は、混合物の温度を80℃に維持するために、熱交換媒体として低圧蒸気が流れる加熱ジャケットを備えていた。反応器10は、1.2バール(絶対圧)の圧力で運転した。2.5時間の滞留時間の後、反応混合物は、トリエチレングリコールメチルエーテルボレート、8重量%の水、未反応のホウ酸、及び未反応のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを含んでいた。反応器でのホウ酸の転化率は、89%であった。この粗生成物を、反応器10からバッファタンク20に放出した。

#### 【0050】

粗生成物を、バッファタンク20から反応蒸留装置30へ、3t/時間の流量で連続供給した。反応蒸留装置は、規則充填物を備えていた。精留セクション31の充填層は、2mの高さであり、5段の理論段に相当する。ストリップングセクション32の充填層は、6mの高さであり、15段の理論段に相当する。したがって、精留セクション31の理論段数とストリップングセクション32の理論段数との比は、1:3であった。粗生成物を、精留セクション31とストリップングセクション32との間の供給段に供給した。反応蒸留装置30では、未反応のホウ酸及びトリエチレングリコールモノメチルエーテルを、ホウ酸の完全な転化まで反応させた。

#### 【0051】

反応蒸留装置30は、塔底リボイラー33、還流凝縮器34、及びさらなる凝縮器35を備えていた。水を含有する蒸留物流を、反応蒸留装置30の塔頂から、冷却媒体として冷水を用いて運転する還流凝縮器34に移送した。凝縮液体流を、還流凝縮器34から反応蒸留装置30の塔頂へ再循環させた。未凝縮の蒸気相を、還流凝縮器34から、冷却媒体として冷水を用いて運転するさらなる凝縮器35に移送した。さらなる凝縮器35から引き抜かれた液体凝縮物流は、TOC含有量が1700ppmであるほぼ純粋な水を含んでいた。したがって、トリエチレングリコールモノメチルエーテルのほとんどは、還流凝縮器34で凝縮された。反応蒸留装置30の塔頂での圧力は、15ミリバール(絶対圧)であった。還流凝縮器34の凝縮温度は、約12℃であり、さらなる凝縮器35の凝縮温度は、約10℃であった。塔充填物を通しての圧力低下は、約50ミリバールであった。

#### 【0052】

トリエチレングリコールメチルエーテルボレートを含有する塔底生成物流を、反応蒸留装置30から引き抜いた。塔底生成物流の一部を、16バールの圧力の水蒸気で加熱される塔底リボイラー33に移送した。得られた蒸気流を、反応蒸留装置30の塔底セクションに再循環した。反応蒸留装置の液溜めの温度は、164℃であった。塔底生成物流は、主とし

10

20

30

40

50

てトリエチレングリコールメチルエーテルポレートを含んでいた。さらなる成分は、9重量%の量である未反応の過剰トリエチレングリコールモノメチルエーテルであった。分析された水含有量は、0.01重量%であった。APHA色数は、15であった。

【0053】

[実施例2]

本発明に従う第二の実施形態として、ジエチレングリコールメチルエーテルポレートを製造する方法を、定常状態フローシートシミュレーションツールを用いてシミュレートした。シミュレーションの結果は、本発明に従うジエチレングリコールメチルエーテルポレートの製造方法が実行可能であることを示している。

【0054】

このプロセスフローシートは、図1のフローシートに対応している。ホウ酸及びジエチレングリコールモノメチルエーテルを、3.1:1のモル比で反応器10に供給する。反応器10は、混合物の温度を80 に維持するために加熱ジャケットを備える。反応体を化学平衡まで反応させて、所望される生成物としてのジエチレングリコールメチルエーテルポレート及び副生物としての水が形成される。この粗生成物を、反応蒸留装置30に供給する。

【0055】

ホウ酸の完全な転化を実現するために、反応蒸留装置は、8段の理論段を備え、そのうち、2段の理論段は精留セクション31に、6段の理論段はストリップングセクション32にある。したがって、精留セクション31の理論段数とストリップングセクション32の理論段数との比は、1:3であった。実際には、理論段は、トレイ又は充填物として容易に実現可能である。反応蒸留装置30の塔頂での圧力は、30ミリバール(絶対圧)に設定し、それによって、約23 の蒸留物流温度が得られる。

【0056】

反応蒸留装置30は、塔底リボイラー33、還流凝縮器34、及びさらなる凝縮器35を備える。水を含む蒸留物流を、反応蒸留装置30の塔頂から還流凝縮器34に移送する。7重量%のジエチレングリコールモノメチルエーテルを含む凝縮液体流を、還流凝縮器34から反応蒸留装置30の塔頂へ再循環させる。未凝縮の蒸気相を、還流凝縮器34からさらなる凝縮器35に移送する。さらなる凝縮器35から引き抜かれた液体凝縮物流は、ほぼ純粋な水を含む。

【0057】

ジエチレングリコールメチルエーテルポレートを含有する塔底生成物流を、反応蒸留装置30から引き抜く。塔底生成物流の一部を、塔底リボイラー33に移送する。得られた蒸気流を、反応蒸留装置30の塔底セクションに再循環する。反応蒸留装置の液溜めの温度は、150 である。塔底生成物流は、主としてジエチレングリコールメチルエーテルポレートを含む。さらなる成分は、未反応の過剰ジエチレングリコールモノメチルエーテルである。水含有量は、0.01重量%である。

【符号の説明】

【0058】

- 10 反応器
- 20 バッファタンク
- 30 反応蒸留装置
- 31 精留セクション
- 32 ストリッピングセクション
- 33 リボイラー
- 34 還流凝縮器
- 35 さらなる凝縮器

10

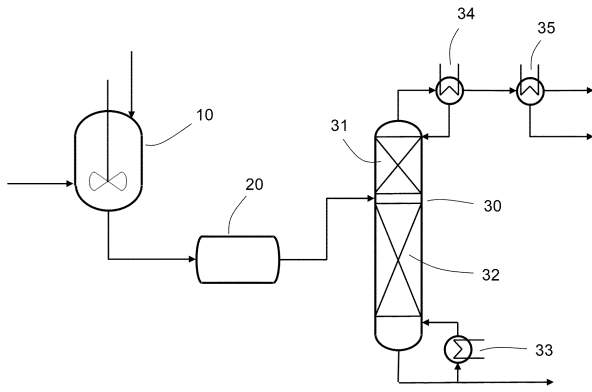
20

30

40

50

【図面】  
【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- ドイツ連邦共和国 4 0 2 2 5 デュッセルドルフ, エルテルシュトラッセ 7  
(72)発明者 ホルトマン, トーマス  
ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン アム ライン, カール - ボッシュ - シ  
ュトラッセ 3 8  
(72)発明者 パップ, ライナー  
ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン アム ライン, カール - ボッシュ - シ  
ュトラッセ 3 8  
(72)発明者 ハイデル, ミルコ  
ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン アム ライン, カール - ボッシュ - シ  
ュトラッセ 3 8  
(72)発明者 ヴルフ - デーリング, ヨアヒム  
ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン アム ライン, カール - ボッシュ - シ  
ュトラッセ 3 8  
審査官 早川 裕之  
(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 4 4 4 7 8 2 9 ( C N , A )  
欧州特許出願公開第 0 1 6 6 1 9 0 1 ( E P , A 1 )  
特開昭 5 4 - 0 3 7 2 5 7 ( J P , A )  
特開昭 5 4 - 0 3 3 9 6 4 ( J P , A )  
特表 2 0 1 7 - 5 0 2 0 8 2 ( J P , A )  
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C 0 7 F 5 / 0 4  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )