

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007422 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 67/38**, 69/675, C08G 63/78, B01J 23/52, 23/44, 23/46, 23/66
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008699
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 9 日 (09.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-204784 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府 大阪市 中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 林 利生 (HAYASHI, Toshio); 〒651-2242 兵庫県 神戸市 西区井吹台東町 1 丁目 3 番 1 B-4 0 3 Hyogo (JP). 馬場 英幸 (BABA, Hideyuki); 〒533-0013 大阪府 大阪市 東淀川区豊里 2-1-7-3 1 0 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIOL DERIVATIVE

(54) 発明の名称: ジオール誘導体の製造方法

(57) Abstract: A process for efficiently producing a high-purity diol derivative. The process for producing a diol derivative comprises as the base step a step in which a starting material comprising either (i) a 1,2-diol or (ii) a 1,2-diol and a primary alcohol is oxidized with oxygen in the presence of a catalyst comprising a metal deposited on a support to obtain an α -hydroxycarboxylic ester.

(57) 要約: ジオール誘導体を効率的に高純度で製造する方法を提供する。具体的には、本発明は、(i) 1, 2-ジオール又は (ii) 1, 2-ジオールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る工程を基本工程とするジオール誘導体の製造方法に係る。



WO 2004/007422 A1

明 細 書

ジオール誘導体の製造方法

技 術 分 野

本発明は、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル、 α -ヒドロキシカルボン酸、
5 ポリグリコール酸等のジオール誘導体を製造する方法に関する。

背 景 技 術

α -ヒドロキシカルボン酸エステル、 α -ヒドロキシカルボン酸、ポリグリコール酸等のジオール誘導体は、各種の工業製品の原料等として幅広く使用されている。

10 例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸は、各種の合成樹脂の原料となる重合用モノマー等として工業的に重要な化合物である。従来、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルは、 α -ヒドロキシカルボン酸とアルコールとを反応させてエステル化することにより製造される。

しかしながら、工業用グレードの α -ヒドロキシカルボン酸は、水溶液である
15 うえに純度が低いので、従来の方法では、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得ることが困難である。また、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸を用いた場合には、原料が高価であるので、経済性良く α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得ることができない。

α -ヒドロキシカルボン酸は、ポリグリコール酸等の各種の合成樹脂の原料と
20 なる重合用モノマー等として工業的に重要な化合物である。特に、グリコール酸は、プリント配線基盤等を洗浄する金属洗浄剤、ボイラー等のスケール防止剤等として利用されている。その他にも、グリコール酸は、近年、抗シワ効果のある化粧液、基礎化粧品等としても使用されている。

従来、グリコール酸は、主に、(1)一酸化炭素とホルムアルデヒドと水とを酸
25 触媒下、高圧において反応させる方法、又は(2)クロロ酢酸と水酸化ナトリウムとを反応させる方法によって製造されている。これらの方法によって製造されたグリコール酸には、不純物として、例えばホルムアルデヒド、含塩素化合物、メトキシ酢酸等のグリコール酸以外の有機酸等が含まれている。

従って、化粧品等に使用するグリコール酸としては、これらの不純物を含まな

い高純度のものが求められている。

しかしながら、グリコール酸は、蒸留等の汎用の精製方法では単離精製が困難であり、特に上記のような不純物を完全に除去することは困難である。実際には、不純物を多量に含有する工業品グレードのグリコール酸から不純物をできるだけ

5 除去した高純度品が使用されている。

市販されている工業グレードのグリコール酸は、主に以下の 2 種の方法で製造されている。一つは、酸触媒存在下、高温、高圧下にホルムアルデヒドと一酸化炭素とをカルボニル化反応させる製造する方法である。この製法による工業グレード品は、70 %水溶液という形態であり、グリコール酸以外の有機酸として、
10 グリール酸 2 量体、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、ギ酸等が、グリコール酸に対して合計で 10 重量%以上含まれている。これらの不純物は、蒸留等の方法では分離できない。そのため、煩雑な精製工程を経る必要があり、また、収率が低いという問題点がある。

また、この製法による高純度品も市販されているが、純度は 99 %以上と高いものの価格が工業品の 10 倍以上と高価なため汎用用途が限られている。
15

もう一つのグリコール酸の製造方法は、モノクロル酢酸を水酸化ナトリウムで加水分解後に中和して製造する方法である。この方法では、化学量論量の 2 倍の水酸化ナトリウムを副原料として消費するので、有機物で汚染された塩化ナトリウムが廃棄物として大量に発生するという問題がある。

20 このように、ホルムアルデヒド、含塩素化合物等の不純物を含まない高純度グリコール酸を経済性良く製造できる方法の開発が、強く求められている。

ポリグリコール酸を製造する方法は、以下の二つの方法に大別できる。一つは、グリコール酸又はグリコール酸エステルを直接重縮合する方法である。もう一つは、いったんグリコール酸の環状 2 量体であるグリコリドを製造した後、グリ
25 コリドを開環重合する方法である。

前記の方法を用いて高分子量のポリグリコール酸を製造するには、原料となるグリコール酸又はグリコール酸エステルの純度及び不純物の種類と量を精密に制御する必要がある。例えば、メトキシ酢酸エステル、ジグリコール酸エステル等の不純物は、高分子化を阻害すると考えられるので、できるだけ除去することが

望ましい。

一般に市販されている工業グレードのグリコール酸は、70 %水溶液である。これには、グリコール酸以外の有機酸として、グリコール酸 2 量体、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、ギ酸等が、グリコール酸に対して合計で 10 重量%以上含まれている。また、高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を得るためには、
5 精製されたグリコール酸エステルを原料として用いることが必須である。そのため、工業グレードのグリコール酸から高純度のグリコール酸エステルを製造するためには、例えば、グリコール酸の再結晶、オリゴマー化、加アルコール分解、蒸留等の多数の工程を経る必要がある（国際公開WO 99 / 1 9 3 7 8）。

10 また、純度 99 %以上の高純度グリコール酸も製造されている（米国特許No. 3, 8 5 9, 3 4 9）。しかし、その価格が工業品の 10 倍以上と高価である。結果的には、安価なポリグリコール酸を提供することができない。

グリコリドを経由してポリグリコール酸を製造する方法は、グリコリド製造とその精製にやはり煩雑な操作を要する。その上、グリコリド原料であるグリコール酸又はポリグリコール酸の原料となるグリコール酸又はグリコール酸エステルの精製に関しても、上記と同様の多数の工程を経る必要があり、精製に多大のコストを要する（国際公開WO 0 1 / 7 2 7 3 6）。

15

このように、いずれの方法を用いても高分子量かつ高品質のポリグリコール酸を経済性良く製造することは困難である。また、高品質且つ安価なグリコール酸エステルの製造方法を開発することも望まれている。

20

従って、本発明の主な目的は、より低コストで高純度のジオール誘導体を製造することにある。

発 明 の 開 示

本発明者は、特定の工程を有する製造方法によって、従来技術の問題点を解消し、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

25

すなわち、本発明は、下記のジオール誘導体の製造方法に関する。

1. (i) 1, 2-ジオール又は(ii) 1, 2-ジオールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る工程を有するジオール誘導体の製造方法。

以下「第1発明」という。

2. 担体に担持された金属が、金以外の金属である前記項1記載の製造方法。

3. 原料としてエチレングリコール及び1級アルコールを用いる前記項1記載の製造方法。

5 4. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を得る工程をさらに有する前記項1記載のジオール誘導体の製造方法。以下「第2発明」という。

5. 担体に担持された金属が、金及び金以外の金属の少なくとも1種である前記項4記載の製造方法。

10 6. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸を重縮合することによりポリグリコール酸を得る工程をさらに有する前記項4記載のジオール誘導体の製造方法。以下「第3発明」という。

7. 得られたポリグリコール酸をさらに重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程をさらに有する前記項6記載の製造方法。

15 8. 得られたポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを得る工程をさらに有する前記項6記載の製造方法。

9. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を得る工程をさらに有する前記項1記載のジオール誘導体の製造方法。以下「第3発明」という。

20 10. 得られたポリグリコール酸をさらに重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程をさらに有する前記項9記載の製造方法。

11. 得られたポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを得る工程をさらに有する前記項9記載の製造方法。

25 12. 担体に担持された金属が、金及び金以外の金属の少なくとも1種である前記項9記載の製造方法。

13. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸エステル。

14. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸。

1 5. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないポリグリコール酸。

1 6. 担体に担持された金属が、貴金属の少なくとも1種である前記項4記載の製造方法。

5 1 7. 担体に担持された金属が、貴金属の少なくとも1種である前記項9記載の製造方法。

なお、本明細書では、便宜的に α -ヒドロキシカルボン酸の代表例としてグリコール酸を挙げて説明する箇所もあるが、本発明の α -ヒドロキシカルボン酸エステルはグリコール酸に限定されない。

10

<第1発明>

第1発明のジオール誘導体の製造方法は、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法に係る。すなわち、第1発明は、(i) 1,2-ジオール又は(ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒（以下
15 「担持型金属触媒」ということがある）の存在下、酸素酸化によって α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法である。

1. 担持型金属触媒

(1) 触媒活性成分

本発明において用いる触媒は、活性成分である金属が担体に担持された触媒、
20 即ち担持型金属触媒である。

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示することができ、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましい。第1発明では、特に金以外の金属が好ましい。より好ましくは、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、
25 イリジウム及び白金の少なくとも1種である。

本発明において用いる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、活性成分として、第4周期から第6周期の2B族、3B族、4B族、5B族及び6B族並びに第4周期の8族からなる群から選択される少なくとも1種の元素（以下、これらの元素を「第二元素」ということがある。）を含有することができる。

第二元素の具体例として、例えば Zn, Cd, Hg 等の 2 B 族 ; Ga, In, Tl 等の 3 B 族 ; Ge, Sn, Pb 等の 4 B 族 ; As, Sb, Bi 等の 5 B 族 ; Se, Te, Po 等の 6 B 族 ; Fe, Co, Ni 等の 8 族等を例示することができる。本発明において用いる触媒としては、第二元素として少なくとも Pb を含む触媒が好ましい。例えば、Au, Pd 及び Ru からなる群から選択される少なくとも 1 種の活性成分及び Pb を含む金属微粒子が担体上に担持された触媒を好適に用いることができる。

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでいても良く、2 種以上を含んでいても良い。2 種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

10 また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。貴金属及び第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている。本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属及び第二元素以外の他の元素又は不純物が含まれていても良い。

15 活性成分である金属粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常 1.0 nm 以下程度、好ましくは 6 nm 以下程度、より好ましくは 5 nm 以下程度、特に好ましくは 1 ~ 5 nm 程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約 1 nm 程度とすれば
20 良い。

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察により任意に選んだ 120 個のうち、(1) 大きい順に上から 10 個及び (2) 小さい順に下から 10 個の合計 20 個を除いた 100 個の粒子径の算術平均値を示す。また、金属粒子の粒子径分布の極大値が 1 ~ 6
25 nm 程度、特に 1 ~ 5 nm 程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記 120 個の粒子径の標準偏差 (Standard Deviation) が 2 以下程度、特に 1.5 以下程度であることが好ましい。

触媒における金属活性成分の担持量は、最終製品の用途、担体の種類等に応じて適宜決定すれば良いが、通常は担体 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量

部程度、特に0.1～10重量部とすることが好ましい。

(2) 担体

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知
5 の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ZSM-5等）、メソポーラスシリケート（MCM-41等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げるこ
10 とができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

本発明では、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種の元素を含む酸化物からなる無機酸化物担体を好ましく用いることができる。上記酸化物は、単体元素の酸化物が2以上混合された混合酸化物であつ
15 ても良いし、あるいは複酸化物（又は複合酸化物）であっても良い。無機酸化物担体としては、Si、Al、Ti及びZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物が好ましい。

担体の製法も限定されず、公知の製法を用いることができる。例えば、含浸法、共沈法、イオン交換法、気相蒸着法、混練法、水熱合成法等が挙げられる。

20 例えば、上記の無機酸化物担体は、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種を含む水溶性化合物の水溶液をシリカに含浸させた後、得られた含浸体を焼成する方法等によって得られる。かかる無機酸化物担体は、触媒活性成分である微粒子をより確実に担持できるとともに、微粒子との相乗的
25 な作用によっていっそう高い触媒活性を得ることができる。

上記の担体の製法で用いられる化合物は限定されない。例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物等の無機化合物、カルボン酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート等の有機化合物が挙げられる。

上記の水溶性化合物も、水溶性であれば限定的でない。例えば、硫酸チタニル、

硝酸ジルコニル、硝酸亜鉛、硝酸ランタン、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム等の無機酸塩；チタン n -ブトキシド、チタンアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナート、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の有機酸塩を挙げることができる。これらの塩は無水物又は水和物のいずれであっても良い。また、上記水溶液の濃度は、用いる水溶性化合物の種類等に応じて適宜設定できる。

上記水溶液をシリカに含浸させる量は限定的ではないが、通常はシリカ100重量部に対して1～20重量部程度となるようにすれば良い。

本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（BET法）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上程度のものが好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上程度であることがより好ましく、 $100\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものが最も好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

2. 触媒の製造方法

本発明において用いる触媒の製造方法は、上記のような担持体を得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも1種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアトナート塩等のいずれであっても良い。

また、担体に2種以上の金属を担持させる場合、担持させる順序も限定的でなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。例えば、貴金属と第二元素とを担持する場合、（A）貴金属を担体に担持した後、第二元素を担持する方法、（B）第二元素を担体に担持した後、貴金属を担持する方法、（C）貴金属と第二元素とを同時に担体に担持する方法のいずれであっても良い。以下、各方法について具体的に説明する。

25 方法（A）

上記（A）の方法は、貴金属を担体に担持した後、第二元素を担持する方法である。まず、貴金属が担持されてなる貴金属担持体を製造する。貴金属担持体の製法は限定的でなく、例えば、共沈法、イオン交換法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法を適用でき、イオン交換法、析出沈殿法、含浸法等が好

ましい。

イオン交換法を用いる場合には、例えば貴金属のカチオン性錯塩を含む水溶液に担体を共存させ、貴金属のカチオン性錯体を担体表面上にカチオンとして結合担持させた後、焼成及び/又は還元処理等を経て貴金属担持体を得ることができ

- 5 る。貴金属のカチオン性錯体をイオン交換により担体表面上に担持させる場合には、上記水溶液の貴金属錯塩濃度、温度、pH等の諸条件を適宜制御すれば良い。また、焼成及び/又は還元処理に先立って、貴金属のカチオン性錯体を担体表面上にカチオンとして結合担持させた担体について、水洗、乾燥等を施しても良い。

- 析出沈殿法を用いる場合には、例えば貴金属化合物を含む水溶液に担体を共存
10 させ、貴金属含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させた後、貴金属含有沈殿物が析出した担体を焼成することによって貴金属担持体を得ることができる。貴金属含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させる場合には、上記水溶液の貴金属濃度、温度、pH等の諸条件を適宜制御すれば良い。また、貴金属含有沈殿物が析出した担体について、必要に応じて、焼成に先立って水洗、乾燥等を施しても良い。

- 15 含浸法を用いる場合には、例えば貴金属化合物を含む溶液に担体を共存させ、貴金属化合物を担体表面上に吸着させた後、焼成及び/又は還元処理等を経て貴金属担持体を得ることができる。貴金属化合物を担体表面上に吸着させる場合には、上記溶液の貴金属化合物濃度、温度、pH等の諸条件を適宜制御すれば良い。また、貴金属化合物を担体表面上に吸着させた担体について、焼成及び/又は還
20 元処理に先だって、洗浄、乾燥等を施しても良い。

- 上記貴金属化合物は、水又は有機溶媒に溶解する化合物であれば特に限定されない。例えば、金化合物としては、テトラクロロ金(III)酸「 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 」、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム「 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 」、ジシアノ金(I)酸カリウム「 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 」、ジエチルアミン金(III)三塩化物「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}[\text{AuCl}_4]$ 」等の錯体；シアン化金(I)等が挙げられる。これらの化合物は少なくとも1種を用いることができる。パラジウム化合物としては、酸化パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、テトラアンミンパラジウム塩化物、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミンパラジウム水酸塩、パラジウムアセチルアセトナー

ト、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウム等を例示することができる。ルテニウム化合物としては、例えば、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、硝酸ルテニウム、テトラアンミンルテニウム塩化物、テトラアンミンルテニウム硝酸塩、テトラアンミンルテニウム水酸塩、ルテニウムアセチルアセトナート、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等を例示できる。

- 上記水溶液の貴金属濃度は、用いる化合物の種類等によって異なるが、通常は 0.1 ~ 100 mmol/L 程度とすれば良い。また、上記水溶液の pH は、通常 5 ~ 10 程度、好ましくは 6 ~ 9 程度に設定すれば良い。上記 pH は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリにより調節することができる。また、必要により、塩酸等の酸を使用することもできる。これらのアルカリ又は酸は、必要により水溶液の形態で使用しても良い。
- 15 貴金属担持体を製造する際の焼成は、例えば以下のようにして行うことができる。必要に応じて、焼成に先立って予め所定温度に加熱して乾燥しても良い。乾燥温度は、通常 150℃未満程度とすれば良い。焼成温度は、通常 150 ~ 800℃程度、好ましくは 200 ~ 700℃程度、より好ましくは 250 ~ 600℃程度とすれば良い。焼成雰囲気は空気(大気)中又は酸化性雰囲気中でも良いし、
- 20 あるいは窒素、アルゴンガス、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、水素ガス、一酸化炭素等の還元性雰囲気中のいずれであっても良い。また、焼成時間は、焼成温度、固形分の大きさ等に応じて適宜決定すれば良い。かかる焼成によって、貴金属が担体表面に強固に固定された所定の貴金属担持体を得ることができる。上記の方法等により得られた貴金属担持体は、以下に述べるように更に第二元素を
- 25 担持してから触媒として用いても良いが、貴金属担持体のままでも、本発明では触媒として用いることができる。

次に、第二元素及びその化合物の少なくとも 1 種を貴金属担持体に担持した後、熱処理することにより貴金属と第二元素とを複合化させる。

上記の担持方法は限定的でなく、従来方法に従って行うことができる。例えば、

含浸法、イオン交換法、気相蒸着法等が挙げられる。このうち、含浸法が好適に使用できる。例えば、第二元素を含む化合物が溶解した溶液と上記貴金属担持体との混合物を調製した後、当該混合物から回収された固形分を熱処理することにより好適に第二元素を担持することができる。

- 5 第二元素を含む化合物としては、特に限定されないが、例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物等の無機化合物、ギ酸塩、酢酸塩、 β -ジケトン化合物、アルコキサイド等の有機化合物を例示することができる。より具体的には、酢酸鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硝酸ビスマス、ゲルマニウム(III)ブトキシド、ニッケルビスマスアセチルアセトナート、酢酸鉄等を挙げることができる。
- 10 第二元素を含む化合物が溶解した溶液は、第二元素を含む化合物及びそれが溶解する溶媒の組合せを用いることにより調製できる。溶媒としては特に限定はないが、水、有機溶媒等を用いることができる。有機溶媒としては、例えばアルコール、ケトン、芳香族炭化水素、カルボン酸エステル、ニトリル等を挙げることができる。特に、水及びアルコール（特にメタノール及びエタノール）の少なくとも1種を用いることが好ましい。従って、上記組合せは、水又はアルコールに溶解する上記化合物を用いることが好ましい。例えば、第二元素としてPbを用いる場合は、酢酸鉛（水和物でも良い。）をメタノールに溶解させた溶液を好適に用いることができる。

- 20 第二元素を含む化合物が溶解した溶液の第二元素濃度は、上記化合物の種類、溶媒の種類等に応じて適宜決定できるが、通常は0.01~10mmol/L程度にすれば良い。

また、上記貴金属担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合割合は、上記溶液の濃度、貴金属又は第二元素の所望の担持量等に応じて適宜決定することができる。

- 25 上記貴金属担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合物を調製した後、当該混合物から固形分を回収する。固形分の回収方法は限定的ではないが、例えば第二元素を含む化合物を貴金属担持体に担持されるようにすれば良い。例えば、エバポレーター等により溶媒を留去することが好ましい。

次いで、固形分の熱処理を実施する。熱処理温度は、得られる各金属粒子が貴

金属及び第二元素から構成されるような温度とすれば良い。すなわち、最終的に得られる貴金属属粒子担持体を触媒として用いた場合に貴金属と第二元素との複合化による触媒活性が発現されるように熱処理すれば良い。

かかる熱処理温度は、第二元素の種類等によって異なるが一般的には50～800℃程度、好ましくは100～600℃程度とすれば良い。

熱処理雰囲気は特に限定されず、還元性雰囲気、酸化性雰囲気、不活性雰囲気等のいずれでも良い。還元性雰囲気とするためには、例えば水素、一酸化炭素、アルコール等の還元性ガスのほか、これらの還元性ガスを窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈した混合ガスを使用すれば良い。また、酸化性雰囲気とするためには、酸素、空気等を含むガスを使用すれば良い。不活性雰囲気とするためには、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを使用すれば良い。本発明では、特に還元性雰囲気とすることが望ましい。また、酸化性雰囲気です熱処理した後、還元性雰囲気です熱処理することもできる。

また、熱処理時間は、熱処理の温度等によって適宜変更することができるが、通常10分～24時間程度とすれば良い。

第二元素の種類によっては、貴金属との複合化をさらに促進するために、上記熱処理に先立ってホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸等の還元剤を用いて固形分を還元処理しても良い。

方法（B）

上記（B）の方法は、第二元素を担体に担持した後、貴金属を担持する方法である。第二元素に担持する方法は限定的でなく、例えば上記（A）と同様の方法を使用できる。すなわち、担体にまず上記（A）と同様の方法にて第二元素を担持すれば良い。第二元素の原料、担持条件等も、上記（A）で掲げたものと同様にすれば良い。

ただし、場合によっては、その後の貴金属担持操作上好ましい付加的処理として、酸化性雰囲気下（空気又は酸素を含むガスの存在下）300～900℃程度で焼成することにより第二元素を担体に強固に固定化することができる。

こうして製造された第二元素担持体への貴金属の担持は、上記（A）と同様の方法にて実施できる。すなわち、イオン交換法、析出沈殿法、含浸法等により貴

金属を担持した後、乾燥及び焼成を上記（A）と同様にして実施すれば良い。また、上記（A）と同様、貴金属と第二元素との複合化をより十分なものとするために、上記（A）と同様の還元性雰囲気下での熱処理を行うことが望ましい。また、必要に応じて、さらに還元剤を用いた還元処理を組み合わせることもできる。

5 方法（C）

上記（C）の方法は、貴金属と第二元素とを同時に担体に担持する方法である。その方法は、両者を同時に担持できれば限定されない。例えば、共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法が使用できる。いずれの場合も、担体に貴金属を担持する際に、系内に第二元素を含む化合物を共存させることによって両者を同時に担持することができる。さらに、両者を担持したものを上記の方法（A）又は（B）と同様に熱処理及び／又は還元処理を施すことにより、貴金属及び第二元素を含む貴金属超微粒子が担体上に担持された触媒を得ることができる。

本発明では、イオン交換法、析出沈殿法、含浸法等を好適に使用することができる。析出沈殿法では、貴金属を含む化合物（例えば水酸化物）として析出し、沈殿を形成しやすい条件（例えば、上記化合物が水酸化物である場合、温度 30 ～ 100℃程度、pH 5 ～ 10 程度、貴金属濃度 0.1 ～ 100 mmol/L 程度）において、第二元素を含む化合物が析出し、沈殿を形成するように制御することが望ましい。この場合、第二元素を含む水溶性化合物を出発原料として用い、その水溶液から第二元素を含む水酸化物として沈殿を形成させることが望ましい。また、沈殿形成の際に、貴金属と第二元素の各水酸化物が同時に沈殿を形成し、貴金属及び第二元素とをともに含有する水酸化物を生成することが望ましい。これらの沈殿物は、さらに熱処理及び／又は還元処理を施すことによって触媒を得ることができる。

25 含浸法では、貴金属化合物及び第二元素を含む化合物が有機溶媒中に溶解した溶液に担体を加え、必要により有機溶媒の留去等を行うことにより、貴金属化合物及び第二元素を含む化合物を同時に担体上に付着させ、次いで熱処理及び／又は還元処理を施すことによって触媒を得ることができる。典型例として、金の場合について例示すると、金のアセチルアセトナート化合物（例えば、ジメチル金

アセチルアセトナート)と第二元素のアセチルアセトナート化合物(例えば、ニッケルアセチルアセトナート)とを含有するメタノール溶液を担体に含浸させ、メタノールを留去した後、乾燥及び還元処理することによって、金及び第二元素を含有する金合金超微粒子(例えば、Au-Ni合金超微粒子)が担体に担持された触媒を得ることができる。

上記の析出沈殿法又は含浸法で使用する原料化合物、操作条件等は、前記の方法(A)で示したものを適用できる。

3. α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法

本発明の α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法は、担持型金属触媒と酸素の存在下に、(i) 1,2-ジオール又は(ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとを反応させることを特徴とする。すなわち、(i)酸素と1,2-ジオールとを反応させるか、又は(ii)酸素と1,2-ジオール及び1級アルコールを反応させる。

上記1,2-ジオールは、1位と2位に水酸基を有する限り特に限定されない。例えば、3価以上の多価アルコールであっても良い。上記1,2-ジオールの具体例として、例えば、エチレングリコール、1,2-プロプレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2-ヘキサジオール等の炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオール；グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール等の1位と2位に水酸基を有する炭素数3～10の脂肪族多価アルコール等のほか、これら1,2-ジオールの誘導体等が挙げられる。1,2-ジオールの誘導体としては、例えば、3-クロロ-1,2-プロパンジオール等のハロゲンを含有する炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオール；2-フェニル-1,2-エタンジオール等の芳香環を有する炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオール等が挙げられる。これら1,2-ジオールは、1種又は2種以上で用いることができる。1,2-ジオールとしては、エチレングリコール等の炭素数2～6程度の脂肪族ジオールを好適に使用できる。

上記1級アルコールは、1級水酸基を有する限り特に制限されない。例えば、2価以上の多価アルコールであっても良い。1級アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール等の炭素数1～10の脂肪族1級アルコール；1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等の1級水酸基を有する炭素数2～10の脂肪族多価

アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の1級水酸基を有する炭素数3～10の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これら1級アルコールは、1種又は2種以上で用いることができる。1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等の炭素数1～4の脂肪族1級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等の1価アルコールが特に好ましい。

本発明の製造方法では、目的とする α -ヒドロキシカルボン酸エステルの種類等によって上記1,2-ジオール及び1級アルコールを適宜選択すれば良い。例えば、グリコール酸エステルを合成する場合には、1,2-ジオールとしてエチレングリコール、1級アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール等の1級アルコールを用いれば良い。或いは、1,2-ジオールとしてエチレングリコールだけを用いた場合には、グリコール酸2-ヒドロキシエチルエステルを製造することができる。

1,2-ジオールと1級アルコールとの反応割合は特に限定されない。通常は、1,2-ジオールに対する1級アルコールのモル比が1：2～50程度であり、好ましくは1：3～20程度である。上記範囲内とすることにより、より効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを合成することが可能になる。

本発明では、(i) 1,2-ジオールのみ、又は(ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとの反応を担持型金属触媒と酸素（分子状酸素）の存在下に行う。

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであっても良い。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていても良い。また、空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素の反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、液中へのバブリング等を好適に用いることができる。

上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めば良い。また、反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは

は反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であっても良い。

上記触媒の使用量は、原料である 1,2-ジオール又は 1 級アルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すれば良い。反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間
5 (反応器内滞留液量/液供給量) として 0.5～20 時間程度、好ましくは 1～10 時間程度とすれば良い。

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料である 1,2-ジオール又は 1 級アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜決定すれば良い。反応温度は、通常 0～
10 180℃程度、好ましくは 20～150℃程度、より好ましくは 50～120℃程度とすれば良い。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであっても良いが、通常は 0.05～5 MPa (ゲージ圧) 程度、特に 0.1～2 MPa 程度の範囲内が好適である。反応器流出ガスの酸素濃度が爆発範囲 (8%)
15 を超えないように全圧を設定すれば良い。また、反応系の pH は、副生成物抑制等の見地より pH 2～9 程度とすることが望ましい。pH 調節のために、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物 (カルボン酸塩) を反応系への添加剤として使用することもできる。

上記反応は、溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を用いることにより、
20 目的とするカルボン酸エステルを効率良く製造できる場合がある。使用できる溶媒としては、原料である 1,2-ジオール又は 1 級アルコールを溶解し、反応条件下で自ら反応しにくいものであれば限定的でなく、原料アルコールの種類、反応条件等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、水のほか、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等の
25 ハロゲン含有化合物等を挙げることができる。溶媒の使用量は、溶媒の種類、アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

上記の反応後は、反応系から触媒を分離した後、生成した α -ヒドロキシカルボン酸エステルを公知の分離精製手段等を用いて回収すれば良い。触媒の分離方

法は公知の方法に従えば良い。例えば、反応系が触媒（固形分）と反応生成物（液状成分）からなる場合は、ろ過、遠心分離等の公知の固液分離方法を用いて触媒と反応生成物を分離すれば良い。

本発明の製造方法において、例えば 1,2-ジオールとしてエチレングリコール
5 を使用し、1級アルコールとして1級アルコール(好ましくは炭素数1～4の1級アルコール)を用いると、グリコール酸エステルを製造することができる。反応生成物には、主生成物としてグリコール酸エステルが含まれ、場合によっては未反応の原料である1級アルコール及びエチレングリコールも含まれる。更に、
10 反応生成物には、副生成物として、水が含まれ、場合によっては1級アルコール由来のカルボン酸エステル(例えば1級アルコールとしてメタノールを使用した場合には、ギ酸メチル等)、シュウ酸エステル、加水分解生成物であるグリコール酸、シュウ酸、シュウ酸モノエステル等が含まれる。

このような反応生成物から目的物であるグリコール酸エステルを単離する方法として、先ず1級アルコール及び水を留去した後、グリコール酸エステルを蒸留
15 により分離する方法を容易に実施可能な方法として例示できる。グリコール酸エステルを蒸留すると、未反応のエチレングリコールは、蒸留ボトムに含まれる。このときに回収された1級アルコール及びグリコール酸エステルを含む蒸留ボトムは、グリコール酸エステルを製造する時の原料として再利用することができる。

ただし、グリコール酸エステルとシュウ酸エステルは沸点が近いので、蒸留に
20 より分離することは、容易ではない。例えば、グリコール酸メチルの沸点は、151℃であり、シュウ酸ジメチルの沸点は、164℃である。エチレングリコールと1級アルコールとを反応させた場合に生じるシュウ酸エステルは、グリコール酸エステルに対して10モル%以下程度と少ないので、用途によっては問題とならない場合もある。ポリグリコール酸等へのポリマー原料として用いる場合等
25 には、少量のシュウ酸類が含まれると、高分子量のポリグリコール酸が得られないことがある。このような場合には、シュウ酸エステルを何らかの方法で除去すれば良い。

従って、シュウ酸エステルは、必要に応じて除去すれば良い。シュウ酸エステル及び/又はシュウ酸を含むグリコール酸エステル（ α -ヒドロキシカルボン酸

エステル)の精製方法として、次のようなものがある。例えば、(A)金属塩及び/又はアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩及び/又はシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法、(B)アンモニアを添加し、生成するオキサミド酸エステル及び/又はオキサミドとして分離する方法、(C)陰イオン交換樹脂を用いてシュウ酸を樹脂に吸着させる方法等を例示することができる。上記の精製方法(A)~(C)の方法は、併用しても良い。以下に、精製方法(A)及び(B)について説明する。

シュウ酸エステルの除去は、エチレングリコールと1級アルコールとを反応させた後であれば、いつでも行うことができる。例えば、1級アルコールを留去した後、水を留去した後、蒸留によりグリコール酸エステルを除去した後等のいずれの段階で行っても良い。エチレングリコールと1級アルコールとを反応させた後であって1級アルコールと水を留去する前の段階又は1級アルコールを留去した後、反応混合液に水が含まれる状態において行うことが好ましく、エチレングリコールと1級アルコールとを反応させた直後、1級アルコール及び水を留去する前に行うのがより好ましい。

精製方法(A)

上記精製方法(A)は、金属塩及び/又はアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩及び/又はシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法である。以下、酸素酸化後の反応混合物を「粗生成物」ということがある。

精製方法(A)において用いる金属塩及びアンモニウム塩は、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノール等)、これらの混合溶媒に対して可溶性の塩である限り特に制限されない。アンモニウム塩よりも金属塩を好適に用いることができる。金属塩は、錯塩であっても良い。

金属塩としては、例えば、水酸化物、カルボン酸塩、炭酸塩、アルコキシド、ハロゲン化物、1,3-ジケトン塩等を例示することができる。カルボン酸塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、2-ヘキシルドデカン酸等の炭素数1~16程度脂肪酸の塩；グリコール酸、乳酸等のヒドロキシカルボン酸の塩等を例示することができる。アルコキシドとしては、メトキシド、

エトキシド、イソプロポキシド、*n*-ブトキシド等の炭素数1～4程度の脂肪族アルコキシド；フェノキシド等の芳香族アルコキシド等を例示することができる。ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等を例示することができる。1,3-ジケトン塩としては、アセチルアセトナト塩等を例示することが
5 できる。金属塩としては、グリコール酸塩、酢酸塩、2-エチルヘキサン酸塩等のカルボン酸塩；水酸化物；アセチルアセトナト塩等が好ましく、グリコール酸塩等が特に好ましい。

金属塩に含まれる金属イオンとしては、シュウ酸と塩を形成した時に、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノール)、これらの混合溶媒に対する溶
10 解度が低く、析出しやすいイオンが好ましい。金属塩に含まれる金属イオンとしては、例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等のアルカリ金属イオン； Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Br^{2+} 、 Ra^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン； Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等の遷移金属イオン； La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{3+} 、 Pr^{4+} 、 Nd^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Nd^{4+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{2+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tb^{4+} 、
15 Dy^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Dy^{4+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{2+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 等のランタノイドイオン等を例示することができる。金属イオンとしては、アルカリ土類金属イオン及びランタノイドイオンが好ましい。

金属塩としては、グリコール酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、ニッケル2-エチルヘキサン酸、トリス(ア
20 セチルアセトナト)ランタン等を好適に使用できる。

アンモニウム塩としては、例えば、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等を例示でき、炭酸アンモニウム等が好ましい。

金属塩とアンモニウム塩の添加量は、特に制限されないが、添加量の下限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常0.1当量以上程度であり、好
25 ましくは0.5当量以上程度であり、より好ましくは1当量以上程度である。金属塩とアンモニウム塩の添加量の上限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常50当量以下程度、好ましくは10当量以下程度、より好ましくは5当量以下程度である。

金属塩とアンモニウム塩は、水；メタノール、エタノール等の低級アルコール

；アセトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒；これらの混合溶媒等に溶解させた溶液として粗生成物に添加しても良い。粗生成物が、既に、水、低級アルコール等を含んでいる場合には、金属塩とアンモニウム塩は、固体のまま添加することも可能であるが、溶液として添加する方が好ましい。

- 5 溶媒として用いる低級アルコールとしては、炭素数1～8程度、好ましくは炭素数1～4程度の1級アルコールを例示することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等を例示することができる。

- 金属塩及び/又はシュウ酸塩を添加及び混合する時には、シュウ酸の金属塩/アンモニウム塩が生成しやすいように通常加熱する。混合温度は、シュウ酸塩が生成する限り特に制限されないが、通常20～120℃程度であり、40～90℃程度が好ましい。
- 10

混合時間は、シュウ酸塩が十分に生成し、本発明の効果が奏される限り特に制限されず、粗生成物の量、粗生成物の組成等に応じて適宜設定することができる。

- 15 混合時間は、通常0.1～5時間程度、好ましくは0.5～3時間程度である。

混合は、空気中等の酸化雰囲気下において行っても良いが、窒素、希ガス(ヘリウム、アルゴン等)等の不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

- 粗生成物に金属塩又はアンモニウム塩を添加すると、シュウ酸の方がグリコール酸より強酸であるので、シュウ酸エステルがシュウ酸を経て選択的に金属塩また酸アンモニウム塩を形成する。しかも、金属塩及びアンモニウム塩の添加量を粗生成物に含まれるシュウ酸エステル及びシュウ酸に対して1当量以上程度とすると、ほぼ定量的にシュウ酸エステル及びシュウ酸をその金属塩又はアンモニウム塩に変換することができる。特に、アルカリ土類、ランタノイド等の金属塩を添加した場合には、生成するシュウ酸塩の溶解度が低く、沈殿として析出するので、濾別、遠心分離等の公知の固液分離手段により容易に分離することができる。
- 20
- 25

また、生成したシュウ酸金属塩及びシュウ酸アンモニウム塩が、水、アルコール等の有機溶媒及びそれらの混合溶媒に対してある程度の溶解性を示す場合であっても、シュウ酸金属塩及びシュウ酸アンモニウム塩は不揮発性であるので、蒸留によって容易に分離することができる。

精製方法(B)

上記精製方法(B)は、粗生成物にアンモニアを添加し生成するオキサミド酸エステル及びオキサミドを分離する方法である。上記精製方法(B)では、粗生成物にアンモニアを添加するとシュウ酸エステルが加安分解によって、オキサミド酸エステル又はオキサミドが生成する。

アンモニアの添加量は、特に制限されないが、粗生成物中に含まれるシュウ酸ジエステルに対してモル比（アンモニア／シュウ酸ジエステル）が、1～10程度、好ましくは1～5程度、更に好ましくは1.2～3程度である。前記範囲とすることにより、より確実にシュウ酸ジエステルを除去できる。又は、グリコール酸エステルを高収率で精製することができる。

加安分解の反応温度は、オキサミド酸エステル又はオキサミドが生成する限り特に制限されないが、通常0～100℃程度、好ましくは30～60℃程度である。

粗生成物へアンモニアを添加する際の圧力や添加速度は、特に制限されるものではない。圧力は常圧でも加圧でも差し支えなく、また添加速度は反応温度が上記範囲に維持される速度であれば良い。前記混合物へのアンモニアの添加は、例えば攪拌機を備えた通常の反応器で、液体アンモニア又はアンモニア溶液（アルコール等の反応に不活性な溶媒にアンモニアを溶解させた溶液）を前記混合物へ滴下するか、アンモニアガス又は希釈アンモニアガス（窒素ガス等の反応に不活性な気体で希釈されたアンモニアガス）を前記混合物へ直接吹き込むことにより行われる。

前記の加安分解によって生成したオキサミドは非揮発性でしかも難溶性である。このため、蒸留、濾過、遠心分離等の公知の固液分離方法により容易にグリコール酸エステルと分離できる。また、オキサミド酸エステルも、蒸留により容易にグリコール酸エステルと分離できる。

上記の方法等によりシュウ酸エステルを除去した後、グリコール酸エステルを蒸留することにより、より高純度のグリコール酸エステルを高収率で分離精製することができる。前述の通り、グリコール酸エステルの蒸留に先立って、1級アルコール及び水を留去しておくことが好ましい。グリコール酸エステルの蒸留は、

公知の方法を用いることができる。例えば、バッチ式蒸留装置として、仕込み釜、精留部、コンデンサー部等を備えた還流を行える通常の装置を用いることができる。蒸留により得られるグリコール酸エステル中のシュウ酸類(シュウ酸、シュウ酸エステル、シュウ酸金属塩、シュウ酸アンモニウム、オキサミド等)の含有量は、合計で 10ppm 以下程度にまで低減することができる。

上記の方法等によりシュウ酸エステル及びシュウ酸を除去し、水及びアルコールを留去し、更に蒸留することにより得られたグリコール酸エステルであっても、未反応原料の 1 級アルコールとエチレングリコール、更に生成水を含有する場合がある。前記グリコール酸に含まれる 1 級アルコールは、通常 1 重量%以下程度であり、精製条件によっては 0.2 重量%以下程度とすることができる。また、エチレングリコールの含有量は、通常 1 重量%以下程度であり、精製条件によっては 1000 重量 ppm 以下程度とすることができる。水の含有量は、通常 1 重量%以下程度であり、精製条件によっては 0.2 重量%以下程度とすることができる。なお、シュウ酸エステルの除去を行わずに蒸留精製したグリコール酸エステルにおけるシュウ酸エステルの含有量は、通常 0.1 重量%以上、より正確には 0.1 ~ 2 重量%程度である。

また、このようにして得られたグリコール酸エステルには、ホルムアルデヒド及び塩素はいずれも実質的に含まれない。本発明では、ホルムアルデヒド及び塩素はいずれも原料として使用せず、また、反応においてもほとんど生成しないからである。本発明によると、ホルムアルデヒド及び塩素の含有量が、いずれも 1 重量 ppm 以下程度、好ましくは 100 重量 ppb 以下程度、更に好ましくは 10 重量 ppb 以下程度のグリコール酸エステルを提供できる。

本発明の製造方法で得られる α -ヒドロキシカルボン酸エステルは、従来技術で得られる α -ヒドロキシカルボン酸エステルと同様の用途に使用することができる。特に、ポリグリコール酸の原料となる重合用モノマーとして好適に用いることができる。

第 1 発明の製造方法は、一段階反応であるので、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを簡便に得ることができる。

第 1 発明の方法によれば、高い選択率で α -ヒドロキシカルボン酸エステルを

得ることができる。

従来の方法により得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを精製するには、煩雑な晶析等の操作が必要であった。本発明により得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルは、通常蒸留等の容易な方法で精製することができる。

- 5 従って、第1発明の方法によると、低コストで α -ヒドロキシカルボン酸エステルを製造することができる。

第1発明の製造方法によると、不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸エステルを得ることができる。

10 <第2発明>

第2発明のジオール誘導体の製造方法は、 α -ヒドロキシカルボン酸の製造方法に係る。すなわち、第2発明は、第1発明で得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法である。

- 15 より具体的には、(i) 1,2-ジオール又は (ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとを、金属を担持してなる触媒（以下「担持型金属触媒」ということがある）の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを、加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法である。

1. 担持型金属触媒

20 (1) 触媒活性成分

本発明において用いる触媒は、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒である。

- 25 活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属である。例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等の貴金属を例示することができる。第二発明では、特に金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種がより好ましい。

本発明において用いる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、活性成分として、第4周期から第6周期の2B族、3B族、4B族、5B族及び6B族並びに第4周期の8族からなる群から選択される少なくとも1種の元素（以

下、これらの元素を「第二元素」ということがある。)を含有することができる。第二元素の具体例として、例えば Zn, Cd, Hg 等の 2 B 族; Ga, In, Tl 等の 3 B 族; Ge, Sn, Pb 等の 4 B 族; As, Sb, Bi 等の 5 B 族; Se, Te, Po 等の 6 B 族; Fe, Co, Ni 等の 8 族等を例示することができる。本発明において用いる触媒として、第二元素として少なくとも Pb を含む触媒が好ましい。例えば、Au, Pd 及び Ru からなる群から選択される少なくとも 1 種の活性成分及び Pb を含む金属微粒子が担体上に担持された触媒を好適に用いることができる。

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでも良く、2 種以上を含んでも良い。2 種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。貴金属及び第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属及び第二元素以外の他の元素又は不純物が含まれていても良い。

活性成分である金属粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常 10 nm 以下程度、好ましくは 6 nm 以下程度、より好ましくは 5 nm 以下程度、特に好ましくは 1 ~ 5 nm 程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約 1 nm 程度とすれば良い。

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察により任意に選んだ 120 個のうち、(1) 大きい順に上から 10 個及び (2) 小さい順に下から 10 個の合計 20 個を除いた 100 個の粒子径の算術平均値を示す。また、本発明においては、金属粒子の粒子径分布の極大値が、1 ~ 6 nm 程度、特に 1 ~ 5 nm 程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記 120 個の粒子径の標準偏差 (Standard Deviation) が 2 以下程度、特に 1.5 以下程度であることが好ましい。

触媒における金属活性成分の担持量は、最終製品の用途、担体の種類等に応じて適宜決定すれば良いが、通常は担体 100 重量部に対して 0.01～20 重量部程度、特に 0.1～10 重量部とすることが好ましい。

(2) 担体

- 5 担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ZSM-5
10 等）、メソポーラスシリケート（MCM-41等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

- 本発明では、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少な
15 くとも1種の元素を含む酸化物からなる無機酸化物担体を好ましく用いることができる。上記酸化物は、単体元素の酸化物が2以上混合された混合酸化物であっても良いし、あるいは複酸化物（又は複合酸化物）であっても良い。無機酸化物担体としては、Si、Al、Ti及びZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物が好ましい。

- 20 担体の製法も限定されず、公知の製法を用いることができる。例えば、含浸法、共沈法、イオン交換法、気相蒸着法、混練法、水熱合成法等が挙げられる。

- 例えば、上記の無機酸化物担体は、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種を含む水溶性化合物の水溶液をシリカに含浸させた後、
25 得られた含浸体を焼成する方法等によって得られる。かかる無機酸化物担体は、触媒活性成分である微粒子をより確実に担持できるとともに、微粒子との相乗的な作用によっていっそう高い触媒活性を得ることができる。

上記の担体の製法で用いられる化合物は限定されない。例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物等の無機化合物、カルボン酸塩、アルコキサイド、アセチルアセト

ナート等の有機化合物が挙げられる。

上記の水溶性化合物も、水溶性であれば限定的でない。例えば、硫酸チタニル、硝酸ジルコニル、硝酸亜鉛、硝酸ランタン、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム等の無機酸塩；チタン n -ブトキシド、チタンアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナート、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の有機酸塩を挙げることができる。これらの塩は無水物又は水和物のいずれであっても良い。また、上記水溶液の濃度は、用いる水溶性化合物の種類等に応じて適宜設定できる。

上記水溶液をシリカに含浸させる量は限定的ではないが、通常はシリカ100重量部に対して1～20重量部程度となるようにすれば良い。

10 本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（BET法）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上程度のものが好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上程度であることがより好ましく、 $100\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものが特に好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

15 2. 触媒の製造方法

第2発明において用いる触媒の製造方法は、上記のような担持体を得られる限りその制限はない。例えば、第1発明における触媒の製造方法と同様にして好適に製造することができる。

3. α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解

20 第2発明では、第1発明の製造方法により得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解し、 α -ヒドロキシカルボン酸を得る。

加水分解工程は、前記の α -ヒドロキシカルボン酸エステルの精製を行った後でも良い。加水分解により、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルに不純物として含まれるシュウ酸ジメチル及びエチレングリコールは、シュウ酸、メタノール及びエチレングリコールとなる。シュウ酸とメタノールは、蒸留等の公知の精製方法により、容易に除去することができる。

α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解は、原料として (i) 1,2-ジオール又は (ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとを、担持型金属触媒の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを用い

る限り特に制限されず、公知の条件を適用することができる。

本発明における加水分解とは、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルと水との反応により、 α -ヒドロキシカルボン酸とアルコールとが生成する反応を意味する。加水分解反応を行う方法は、特に制限されず、従来公知の方法を適用することができる。

反応温度は、通常 30 ～ 150 °C 程度であり、好ましくは 50 ～ 120 °C 程度である。水と α -ヒドロキシカルボン酸エステルとのモル比(水/ α -ヒドロキシカルボン酸エステル)は、通常 1/1 ～ 1/5 程度であり、より好ましくは 3/1 ～ 20/1 程度である。また、必要に応じて触媒を使用することができ、酸触媒を好適に使用できる。

α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解反応は平衡反応である。このため、副生アルコールを系外に除去することにより、平衡が生成系側に偏って加水分解が進行しやすくなる。従って、反応蒸留等の反応方法が適しており、例えば水の共存下で反応蒸留する方法を例示できる。反応蒸留方法を用いると、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを気液接触により加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を得ると共に、副生成物であるアルコール（以下、副生アルコールということがある）を系外に留去することができる。従って、効率良く加水分解反応を実施できる。

反応蒸留の際における水と α -ヒドロキシカルボン酸エステルとのモル比（水/ α -ヒドロキシカルボン酸エステル）は、反応蒸留の反応条件等に応じて決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常 1/1 ～ 50/1 程度であり、より好ましくは 3/1 ～ 20/1 程度である。

上記加水分解は、より一層反応を促進させるために、必要に応じて酸の存在下で反応蒸留することができる。このような酸は、特に限定されず、従来公知の均一系酸触媒や不均一系酸触媒等を用いることができる。具体的には、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；酢酸等の有機酸；活性アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸等が挙げられる。これら酸は、一種類のみを用いても良く、また、二種類以上を併用しても良い。 α -ヒドロキシカルボン酸エステルに酸を添加する方法は、特に限定されるものではない。また、上記酸として、 α

ーヒドロキシカルボン酸、特に目的物としている α -ヒドロキシカルボン酸（例えば、グリコール酸メチルの場合にはグリコール酸）を用いることもできる。目的物としている α -ヒドロキシカルボン酸を酸として用いた場合には、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸をより一層簡単にかつ安価に製造することができる。

- 5 前記の反応蒸留を行った後、水を留去するために、必要に応じて、水と共沸組成物を形成する有機溶媒（共沸剤）の存在下で反応蒸留することができる。有機溶媒は特に限定されず、例えばシクロヘキサン、酢酸 n -プロピル等が挙げられる。有機溶媒の存在下で反応蒸留を行った後、共沸組成物を形成して水を留去することにより（即ち共沸脱水操作を行うことにより）、より一層高純度かつ高濃度
- 10 度の α -ヒドロキシカルボン酸を製造することができる。

- 反応蒸留装置は、特に限定されず、例えば、装置内に気相部が存在し、生成した副生アルコール（低沸点成分）が該気相部へ連続的に分離・除去され得る構造を備えていれば良い。反応蒸留装置としては、例えば、一般的に用いられている各種蒸留装置、より具体的には、多段式蒸留塔等の回分式（バッチ式）蒸留装置
- 15 又は連続式蒸留装置が好適である。つまり、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの反応蒸留は、必要に応じて、連続的に実施することができる。

- 反応蒸留装置が多段式蒸留塔である場合における該蒸留塔の段数、並びに、反応温度や反応圧、液の滞留時間、還流比、及び液のホールドアップ量等の反応条件（操作条件）は、実験的又は理論的に、例えば、副生アルコールと共に留去される水の量が過度にならない程度（過度に水が留去されない程度）の段数並びに
- 20 反応条件とすれば良く、特に限定されるものではない。但し、段数や還流比を極端に小さくすると、反応効率が低下し、 α -ヒドロキシカルボン酸を効率的に製造することが困難となるおそれがある。また、段数や還流比を極端に大きくすると、本発明製造方法を工業的に実施する際に、装置（設備）が過大となるので経済的に不利である。
- 25

上記多段式蒸留塔としては、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が3段以上の蒸留塔が好ましい。このような蒸留塔としては、例えば、ラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレ

イ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が好適である。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も採用することができる。上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

- 5 反応蒸留装置として回分式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施する際には、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、及び、必要に応じて酸及び／又は有機溶媒を該装置の蒸発缶に仕込んだ後、該混合液を反応温度（蒸留温度）に加温し、副生アルコールを該装置の塔頂から留去しながら加水分解を進行させる。これにより、 α -ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液が蒸発缶に残る。
- 10 また、反応蒸留装置として連続式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施する際には、例えば α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、及び必要に応じて酸及び／又は有機溶媒を含む混合液を該装置の中段部（塔底と塔頂とを除いた中間部分の段）に連続的に供給しながら該混合液を反応蒸留し、副生アルコールを該装置の塔頂から連続的に留去する一方、 α -ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液
- 15 を該装置の塔底から連続的に抜き出す。連続式蒸留装置に対する α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、酸及び有機溶媒の供給方法は、特に限定されるものではなく、これら成分をそれぞれ別個に該装置に供給しても良い。つまり、これら成分の該装置における供給段は、互いに異なる段であっても良い。

- 但し、反応蒸留が効率的に行われるように、これら成分における沸点のより低い成分の供給段の方が、沸点のより高い成分の供給段よりも下段側となるように設定することが望ましい。また、酸を用いる場合においては、酸の存在する領域（段）が多いほど、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルと酸との接触頻度が増し、反応効率が高くなる。このため、酸は、連続式蒸留装置のできるだけ上部の段に供給することが好ましい。さらに、上記各成分は、液状で供給しても良く、ガス
- 20 状で供給しても良く、或いは、気液混合状態で供給しても良い。尚、酸が固体酸（不均一系酸触媒）である場合には、該酸を例えば充填物の一部又は全部に代えて連続式蒸留装置に予め保持（充填）しておけば良い。また、副生アルコールを系外に容易に除去するために、連続式蒸留装置の下部から α -ヒドロキシカルボン酸エステルや α -ヒドロキシカルボン酸等に対して不活性な気体（窒素ガス
- 25

等)を導入することもできる。

反応蒸留における反応条件は、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの種類等に応じて設定すれば良く、特に限定されるものではないが、反応温度は、副生アルコールの沸点以上、かつ、水の沸点以下であることが望ましい。反応温度が副生
5 アルコールの沸点未満である場合には、該副生アルコールを効率的に留去することができない。一方、反応温度が水の沸点を越える場合には、過度に水が留去されてしまうので、反応蒸留を効率的に実施することができない。また、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルや α -ヒドロキシカルボン酸の分解反応等の副反応を引き起こすおそれがある。なお、酸が無機酸又は有機酸（均一系酸触媒）である
10 場合には、該酸は、蒸留等の公知の方法を用いることにより、 α -ヒドロキシカルボン酸から分離・回収すれば良い。

上記反応蒸留によって、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解して α -ヒドロキシカルボン酸を得る場合には、副生成物が実質的に副生アルコールだけである。副生アルコールは留去するので、 α -ヒドロキシカルボン酸の分離・
15 精製を容易に行うことができる。上記の方法によると、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸が水溶液の状態で得られる。

得られた α -ヒドロキシカルボン酸水溶液は、所望の形態に応じて、更に加工しても良い。例えば、(1)高濃度(例えばグリコール酸70重量%程度以上)の水溶液となるように濃縮する方法、(2)晶析、ろ過及び乾燥等の工程を経て α -
20 ドロキシカルボン酸結晶固体とする方法等を例示することができる。

α -ヒドロキシカルボン酸水溶液の濃縮方法としては、例えば、加水分解工程後の α -ヒドロキシカルボン酸水溶液をそのまま加熱して水を留去する方法等を例示することができる。濃縮時には、必要に応じて減圧としても良い。

α -ヒドロキシカルボン酸の晶析方法としては、例えば α -ヒドロキシカルボン酸固体が析出し始めるまで加熱しながら水を留去した後、室温付近まで冷却することにより晶析させる方法を例示することができる。得られた結晶は、ろ過等の公知の固液分離法により容易に分離することができる。

また、有機溶媒を用いて共沸脱水操作を行うことによって水を留去した場合には、より一層高純度かつ高濃度の α -ヒドロキシカルボン酸が得られる。

このようにして得られた α -ヒドロキシカルボン酸中には、不純物としてホルムアルデヒド及び塩素はいずれも実質的に含まれない。本発明では、ホルムアルデヒド及び塩素は、いずれも原料として使用せず、また反応でもほとんど生成しないからである。本発明によると、ホルムアルデヒド及び塩素の含有量が、い
5 れも1重量ppm以下程度、好ましくは100重量ppb以下程度、更に好ましくは10重量ppb以下程度の α -ヒドロキシカルボン酸（例えばグリコール酸）を提供できる。

本発明の製造方法により得られた α -ヒドロキシカルボン酸は、ポリ α -ヒドロキシカルボン酸等の各種の合成樹脂の原料となる重合用モノマー等の公知の用
10 途に好適に用いることができる。なかでもグリコール酸は、例えば、清缶剤、皮なめし剤、キレート剤、プリント配線基盤等を洗浄する金属洗浄剤、ボイラー等のスケール防止剤として、或いは、医薬品、農薬、化粧品、有機薬品等の各種製品の間接原料として、さらには、ポリエステル、高分子界面活性剤等の合成原料等として好適に用いることができる。本発明の製造方法により得られたグリコー
15 ル酸は、ホルムアルデヒド、含塩素化合物、メトキシ酢酸等の不純物を含まない
ので、化粧品等の人体に直接触れる用途に特に好適に用いることができる。

第2発明の製造方法によると、ホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸を得ることができる。

また、メトキシ酢酸を実質的に含まないグリコール酸も得ることができる。

20 従来の高純度グリコール酸は、晶析等の煩雑な方法によって精製されたものである
ので、高価である。第2発明の製造方法によると、安価に高純度グリコール酸等の α -ヒドロキシカルボン酸を得ることができる。

従って、第2発明の方法によると、グリコール酸オリゴマー、低コストで高分子量のポリグリコール酸、グリコリドを得ることができる。

25 第2発明の方法において、1、2-ジオールとしてエチレングリコールを用いる
と、少量のエチレングリコールを含むグリコール酸を得ることができる。

<第3発明>

第3発明のジオール誘導体の製造方法は、ポリグリコール酸又はグリコリドの

製造方法に係る。

すなわち、ポリグリコール酸の製法（後記II）は、第1発明で得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法である。また、第2発明で得られた α -ヒドロキシカルボン酸を重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法も包含する。

グリコリドの製法（後記III）は、第1発明で得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造し、このポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを製造する方法である。また、第2発明で得られた α -ヒドロキシカルボン酸を重縮合することによりポリグリコール酸を製造し、このポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを製造する方法も包含する。

I. ポリグリコール酸

本発明におけるポリグリコール酸とは、グリコール酸骨格が3以上繰り返しながらったポリエステル構造を有する高分子化合物を意味する。本発明のポリグリコール酸の分子量は、用途等により適宜選択することができ、通常200～100000程度である。本発明のポリグリコール酸には、比較低分子量のポリグリコール酸、いわゆるグリコール酸オリゴマーも含まれる。

本発明における重縮合とは、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル及び/又は α -ヒドロキシカルボン酸が、分子間の反応により脱アルコール縮合又は脱水縮合により縮合重合し、ポリグリコール酸等の高分子量の重合体を生成する反応を意味する。

II. ポリグリコール酸の製造

以下、 α -ヒドロキシカルボン酸又はそのエステルを重縮合することによってポリグリコール酸を製造する方法について説明する。以下、 α -ヒドロキシカルボン酸又はそのエステルとして、グリコール酸エステル又はグリコール酸を例に挙げて説明する。

II-①グリコール酸エステル又はグリコール酸を重縮合することによるポリグリコール酸製造方法

本発明は、グリコール酸エステル及び/又はグリコール酸を重縮合することに

よって高分子量のポリグリコール酸を製造する方法を含む。

より具体的には、エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することによりポリグリコール酸を製造する方法を含む。

5 また、以下の工程を有するポリグリコール酸を製造する方法を含む。

(1) エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によりグリコール酸エステルを製造する工程、

(2) 上記工程 (1) において得られたグリコール酸エステルを加水分解する工程、及び

10 (3) 上記工程 (2) において得られたグリコール酸を含む生成物を用いて重縮合する工程。

上記工程 (2) において得られた生成物には、グリコール酸はもとより、グリコール酸エステル等のポリグリコール酸を形成できる化合物が含まれていても良い。例えば、工程 (2) における未反応のグリコール酸エステルが含まれていて

15 も良く、工程 (2) において得られた生成物に別途、グリコール酸エステル等のポリグリコール酸を形成できる化合物を添加しても良い。また、グリコール酸エステルの一部を加水分解してグリコール酸とし、グリコール酸エステルとグリコール酸とを含む混合物を用いて重縮合させてポリグリコール酸を得ることもできる。

20 グリコール酸とグリコール酸エステルとが混在する場合の両者の比は、特に制限されないが、グリコール酸に対するグリコール酸エステルの重量比は、通常1:0.1~10程度、好ましくは1:0.2~8程度とすれば良い。

ポリグリコール酸の製造条件は、原料として、第1発明又は第2発明の方法により得たグリコール酸エステル及び/又はグリコール酸を用いる限り特に制限されず、重縮合時の反応条件等は、所望の分子量等に応じて公知の条件を適用することができる。

前記 II-①のポリグリコール酸の製造方法により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、特に制限されず、溶媒の有無、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、留出した溶媒の処理方法等を変えることにより種々の

ものを得ることができる。ポリグリコール酸の重量平均分子量は、用途等に応じて適宜選択することができる。例えば、フィルム、シート、成形材料等のガスバリアー性や機械的強度等を必要とする材料として用いる場合のポリグリコール酸の重量平均分子量は、通常 5000 ～ 1000000 程度であり、好ましくは 10000 ～ 700000 程度である。後述する「ポリグリコール酸を重縮合することにより、より高分子のポリグリコール酸の製造方法」において原料として用いる場合には、重量平均分子量は、通常 200 ～ 150000 程度が好ましく、1000 ～ 100000 程度がより好ましい。

第 1 発明又は第 2 発明の方法により得られたグリコール酸又はグリコール酸エステルには、重合を停止させるような不純物(例えば、メトキシ酢酸類、ジグリコール酸類、シュウ酸類等)の含有量が低いので、高分子量のポリグリコール酸を得やすい。

用いるグリコール酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素原子数が 1 ～ 4 のものが好ましい。好適なグリコール酸アルキルエステルの具体例として、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸 *n*-プロピル、グリコール酸イソプロピル、グリコール酸 *n*-ブチル、グリコール酸イソブチル、グリコール酸 *t*-ブチル等を挙げることができる。グリコール酸メチル及びグリコール酸エチルが、脱アルコール性が容易であるので、特に好ましい。グリコール酸アルキルエステルは、単独又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

ポリグリコール酸の原料として、グリコール酸アルキルエステルのほかに、モノマーを含んでいても良い。モノマーとしては、例えばシュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類(例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン)、トリメチレンカーボネート、及び 1, 3-ジオキサン等の環状モノマー；乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸又はそのアルキルエステル；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルとの実質

的に等モルの混合物；又はこれらの2種以上を加えることができる。モノマーの添加量は、所望の物性を有するポリグリコール酸が得られる範囲内であれば、特に限定されない。

グリコール酸エステル及び/又はグリコール酸の重縮合反応においては、必要
5 に応じて触媒を使用しても良い。触媒を用いる場合には、反応速度を大きくすることができる。使用する触媒は、特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、周期表ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅤ、Ⅴ族の金属、その酸化物あるいはその塩等があげられる。具体的には、錫末、チタン、亜鉛末、アルミニウム、マグネシウム、ゲルマニウム等の金属；チタニウムイソプロポキไซด์、チタニウムテトラブト
10 キไซด์等の上記金属の金属アルコキไซด์；酸化錫（酸化第一錫、酸化第二錫）、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化鉛等の金属酸化物；塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、フッ化アンチモン、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化ゲルマニウム等の金属ハロゲン化物；硫酸錫、
15 硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の炭酸塩；酢酸錫（酢酸第一錫、酢酸第二錫）、オクタン酸錫、乳酸錫、酢酸亜鉛、酢酸アルミニウム等の有機カルボン酸塩；トリフルオロメタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩等があげら
20 れる。その他、ジブチルチンオキไซด์、テトラフェニルスズ等の上記金属の有機金属酸化物；ジエチル亜鉛等の上記金属のアルキル金属；ダウエックス、アンバーライト等のイオン交換樹脂等が挙げられる。触媒は、単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。触媒としては、錫化合物、チタン化合物が好ましい。触媒の使用量は、特に制限されるものではないが、使用するグリコール酸エステ
25 ルの通常0.0001～10重量％程度であり、経済性を考えると0.001～2重量％程度が好ましい。上記のような範囲とすることによって、より確実に重合時間を短縮することができる。又は、ポリマーが着色することなく生成する。

これらの触媒を使用する場合には、公知の着色防止剤を添加しても良い。着色防止剤としては、例えばリン化合物等を例示することができる。リン化合物とし

ては、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。これらのリン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。リン化合物の添加量は、特に制限されるものではないが、リン原子を基準とし触媒の金属原子1当量に対して、通常0.1～10当量、好ましくは0.3～3当量程度である。上記範囲とすることにより、より確実に着色を防止することができる。又は、より確実に、重縮合反応を阻害することなく着色を防止することができる。リン化合物は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは分散して反応系に添加することができる。リン化合物の添加は、一括でも分割でも良い。リン化合物は、実質的に重縮合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加しても良い。

グリコール酸エステルからポリグリコール酸を生成する反応は、脱アルコール縮合反応であるので、生成したアルコールを除去しながら反応を行うのが好ましい。また、グリコール酸からポリグリコール酸を生成する反応は、脱水反応であるので、生成した水を除去しながら反応を行うのが好ましい。生成した水又はアルコールを除去する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。例えば、反応系に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを通して水又はアルコールを除去する方法；減圧下で反応させることにより水又はアルコールを除去する方法；有機溶媒の存在下で反応を行い、有機溶媒と生成する水又はアルコールとを共沸させて留出させる方法等を例示することができる。また、不活性ガス気流下、減圧にして水又はアルコール除去しても良い。

グリコール酸エステル又はグリコール酸の重縮合反応は、溶媒の存在下で実施することが好ましいが、溶媒を使用しなくとも良い。有機溶剤中で反応させる場合には、グリコール酸エステルの脱アルコール縮合反応又はグリコール酸の脱水縮合反応を有機溶媒中に行ない、生成した水又はアルコールを該有機溶媒と共に反応系外に留出させても良い。更に、前記のように水又はアルコールと有機溶媒とを反応系外に留出させるとともに、留出した有機溶媒と共存する水又はアルコ

ール量以下の水又はアルコールを含有する有機溶媒を追加溶媒として反応系に挿入しながら反応しても良い。

- 重縮合反応において使用する有機溶媒は、生成する水又はアルコールと共沸する溶媒が好ましいが、共沸しないものでも良い。また、生成する水又はアルコールと分液する溶媒でも、分液しない溶媒でも良い。有機溶媒の具体例として、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、p-クロロトルエン等のハロゲン系溶媒；3-ヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、o-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、3-メトキシトルエン、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、メトキシナフタレン等のエーテル系溶媒；フェニルスルフィド、チオアニソール等のチオエーテル溶媒；安息香酸メチル、フタル酸メチル、フタル酸エチル等のエステル系溶媒；無置換ジフェニルエーテル、アルキル置換ジフェニルエーテル(例えば4-メチルフェニルエーテル、3-メチルフェニルエーテル、3-フェノキシトルエン等)、ハロゲン置換ジフェニルエーテル(4-プロモフェニルエーテル、4-クロロフェニルエーテル、4-プロモジフェニルエーテル、4-メチル-4'-プロモジフェニルエーテル等)、アルコキシ置換ジフェニルエーテル(4-メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシフェニルエーテル、3-メトキシフェニルエーテル、4-メチル-4'-メトキシジフェニルエーテル等)、環状ジフェニルエーテル(ジベンゾフラン、キサンテン等)等のジフェニルエーテル系溶媒；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられる。があげられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合溶媒として用いても良い。アルキルア
- 25 リールエーテル系溶媒及びジフェニルエーテル系溶媒が特に好ましい。ポリアルキレングリコールモノエーテルの具体例として、例えばポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコール

モノラウリルエーテル等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、又は前記の化合物においてエチレンオキシ基をプロピレンオキシ基又はブチレンオキシ基に代えたポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル又はポリブチレングリコールモノアルキルエーテルを含むポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。これらの溶媒の使用量は、特に制限されず、得られるポリマーの濃度が、通常10～80重量%程度である。

グリコール酸又はグリコール酸エステルの重縮合反応において、生成した水又はアルコールを反応系外に有機溶媒を用いて留出させる好ましい手段として、有機溶媒と水又はアルコールとを共沸させて留出させる方法が挙げられる。留出させた有機溶媒は、吸着剤等により溶解している水又はアルコールの少なくとも一部を除去したり、蒸留等により水又はアルコール量を低下させた後、反応系に戻しても良い。また共沸により留出した有機溶媒の代わりに、新たな水又はアルコール量の低い有機溶媒を挿入しても良い。また反応の始めの部分で水又はアルコールを減圧により除去し、その後に有機溶媒を含む反応混合物より有機溶媒の一部を除去することにより、反応混合物の水又はアルコール量を所定の値とすることもできる。

また、他の実施態様としては、過剰の溶媒を予め挿入しておき、単に溶媒を抜き出すのみで水又はアルコールを除く方法；反応溶媒を他の溶媒を用いて乾燥する方法等等も含まれる。またさらに変形として、反応溶媒自体は液状のまま水又はアルコールを除去しても良い。また、本発明の反応温度については、溶媒が水又はアルコールと共沸するために、沸点が低下したとしても所定の温度で行われれば良い。

グリコール酸又はグリコール酸エステルの重縮合反応においては、吸着剤等を用いて生成した水又はアルコールを有機溶剤から除去することによって、平均分子量の高いポリヒドロキシカルボン酸を得やすくなる。このような吸着剤としては、例えば、モレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ5A、モレキュラーシーブ13X等のモレキュラーシーブ類があげられる。

グリコール酸又はグリコール酸エステルの重縮合反応の温度は、ポリマーの生成速度及び生成したポリマーの熱分解速度を考慮して適宜設定することができ、

通常 80～220℃程度であり、好ましくは 110～200℃程度である。縮合反応は、通常、常圧下に使用する有機溶媒の留出温度で行われる。反応温度を好ましい範囲にするために高沸点の有機溶媒を用いる場合には、減圧下で行っても良い。一方、低沸点の有機溶媒を用いる場合には、加圧下で行っても良い。

- 5 反応時間は、所望の分子量のポリグリコール酸が得られる限り特に制限されず、用いるモノマー、触媒、溶媒等に応じて適宜決定することができる。反応時間は、通常 1～60 時間程度であり、好ましくは 2～48 時間程度である。

前記の温度範囲とすることにより、より確実に重縮合反応が適度な速度で進行する。又は、より確実に、無色のポリグリコール酸を得ることができる。重縮合
10 温度は、反応中一定である必要はなく、グリコール酸アルキルエステル又はグリコール酸の高分子量への転化とともに、徐々に昇温させていくような変温条件でも構わない。

グリコール酸又はグリコール酸エステルの重縮合反応は、系外から水分が入らないように、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガスで置換しながら又は不活性ガスでバブリングしながら行っても良い。前記の縮合反応は、連続操作でも回分操作でも行うことができる。また溶媒の脱水、脱アルコール、溶媒の装入も連続操作でも回分操作でも行うことができる。

重縮合反応終了後、所望のポリグリコール酸を得る処理方法は、公知の方法を適用することができる。例えば、反応液に溶媒を加え攪拌しながら除冷し、ポリ
20 グリコール酸を晶析し、その結晶を酸で洗う等して触媒量を 10 ppm 以下にした後、中和し、濾過、乾燥する方法等を例示することができる。

アルコールが副生する場合には、アルコールを回収して、グリコール酸エステルの製造工程において原料として再利用することができる。再利用する場合には、必要に応じて、水の除去等の精製を行えば良い。

25 II-②ポリグリコール酸を重縮合することによって、より高分子量のポリグリコール酸を製造する方法

本発明のポリグリコール酸の製造方法は、エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、担持型金属触媒存在下、酸素酸化によって得られたグリコール酸エステルを重縮合することにより得られたポリグリコール酸を、更に重縮合さ

せてより高分子量のポリグリコール酸を製造する方法を含む。

II-②のポリグリコール酸の製造方法は、原料として用いるポリグリコール酸が、上記の項 II-①に記載の方法により得られるポリグリコール酸である限り、ポリグリコール酸を重縮合させる条件は特に制限されず、公知の条件を適用することができ5 る。ポリグリコール酸の形状は、塊状、ペレット、粒状、粉末等の任意の形状とすることができるが、粉碎等により細粒にしておくことと表面積が増大し反応を促進することができるので好ましい。

II-②のポリグリコール酸の製造方法により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、溶媒の有無、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時10 間、留出した溶媒の処理方法等を変えることにより適宜設定することができる。ポリグリコール酸の重量平均分子量は、用途等に応じて適宜選択することができるが、通常 50000 ～ 1000000 程度であり、好ましくは 100000 ～ 700000 程度である。

ポリグリコール酸の重縮合反応としては、例えば、固相重合、溶融重合等を例15 示することができる。

ポリグリコール酸を固相重合させる方法としては、例えば、ポリグリコール酸のガラス転移温度より高くかつ融点より低い温度に加熱して固相重合させるポリグリコール酸の製造を例示できる。固相重合は、通常、不活性ガス雰囲気下又は減圧下又は不活性溶媒下に行う。

20 固相重合は、文字どおりポリグリコール酸を固体状態に保持して重合反応を行う。したがって、ポリグリコール酸の融点によって、固相重合における反応温度の上限値が決定される。固相重合の反応温度は、通常、ポリグリコール酸の融点の 5℃以下程度、好ましくは 10℃以下程度である。前記温度範囲において反応させることによって、より確実に副反応を抑制し、高分子量のポリグリコール酸
25 エステルを製造することができる。又は、無色のポリグリコール酸をより確実に製造することができる。固相重合の反応温度は、好ましくは 100 ～ 230℃程度、より好ましくは 150 ～ 220℃程度である。

固相重合反応中、分子量の増加や、アニール効果により融点が上昇する場合には、固相重合反応温度を段階的に上げていくことができる。しかし、その場合で

も、反応温度は、その時点におけるポリグリコール酸の融点より低い温度、好ましくは融点の5℃以下、より好ましくは融点の10℃以下に制御する。固相重合は、通常、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、減圧下、又は流動パラフィンのような不活性溶媒下で、ポリグリコール酸を所定の温度に加熱することにより行われる。これによって、望ましくない副反応を避けて、高分子量化することが容易となる。

重合反応は、触媒なしでも行うことができるが、必要であれば触媒を添加することができる。触媒としては、例えば、塩化第一錫、塩化第二錫、硫酸第一錫、酸化第一錫、酸化第二錫、テトラフェニル錫、オクタン酸第一錫、酢酸第一錫、酢酸第二錫等の錫系触媒；四塩化チタン、チタン酸イソプロピオネート、チタン酸ブチル等のチタン系触媒；金属ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系触媒；酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化鉄等の金属酸化物系触媒；等が挙げられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

15 重合触媒を用いる際は、触媒を、ポリグリコール酸100重量部に対し、好ましくは0.001～2重量部程度、より好ましくは0.005～0.5重量部程度の割合で添加する。前記範囲とすることによって、より確実に重合時間を十分に短くすることができる。又は、より確実に、無色のポリマーを得ることができる。触媒は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは混合して、反応系

20 に添加する。触媒の添加は、一括でも分割でも良い。触媒は、実質的に重合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加しても良い。

重合触媒を使用する場合は、着色防止剤としてリン化合物を用いることができる。リン化合物としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、

25 ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。これらのリン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。リン化合物は、リン原子を基準として、触媒の金属原子1当量に対し、好ましくは0.1～10当量、より好ましくは0.3～3当量の割合で添加する。

この添加量が少なすぎると、着色防止効果が小さく、多すぎると、反応が遅くなる。リン化合物は、そのまま、あるいは適当な液体に溶解ないしは分散して反応系に添加することができる。リン化合物の添加は、一括でも分割でも良い。リン化合物は、実質的に固相重合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期
5 に反応系に添加しても良い。

固相重合により、重量平均分子量が150,000以上の高分子量のポリグリコール酸を得ることができる。ポリグリコール酸は、フィルム用途、各種成形品用途として安定して十分な機械物性を発揮するには、十分に高分子量であることが求められる。固相重合により得られるポリグリコール酸の重量平均分子量は、
10 200,000以上であることが好ましい。

III. グリコリドの製造方法

本発明は、上記の項IIにおいて得られたポリグリコール酸を用いてグリコリドを製造する方法を含む。

本発明には、ポリグリコール酸を解重合することによってグリコリドを製造する
15 方法が含まれる。本発明のグリコリドを製造する方法は、原料として用いるポリグリコール酸が、前記の項IIに記載された方法によって得られるポリグリコール酸である限り特に制限されず、ポリグリコール酸を解重合させる際の反応条件等は、公知の条件を適用することができる。例えば、固体状態のポリグリコール酸を加熱融解して融液とし、融液相の表面から減圧下にて解重合生成物である
20 グリコリドを揮発させて捕集する方法；有機溶媒にポリグリコール酸の一部又は全部を溶解させ、減圧下又は不活性ガス気流下にて解重合し、生成するグリコリドを有機溶媒と共に留出させる方法；ポリグリコール酸を固相解重合する方法等を例示することができる。

グリコリドの製造に用いるポリグリコール酸の分子量は、反応条件等に応じて
25 て適宜設定することができる。ポリグリコール酸の分子量は、重量平均分子量として通常5000～150000程度、好ましくは8000～100000程度である。ポリグリコール酸の形状は、塊状、ペレット、粒状、粉末等の任意の形状とすることができるが、粉碎等により細粒にしておくことと表面積が増大し反応を促進することができるので好ましい。

ポリグリコール酸を解重合する際には、必要に応じて、公知の触媒を用いても良い。例えば、錫化合物、アンチモン化合物等を例示することができる。

ポリグリコール酸を固相解重合してグリコリドを製造する場合の反応温度は、通常180～280℃程度であり、好ましくは210～250℃程度である。前記範囲と
5 することによって、より高収率でグリコリドを製造することができ、また操作性の点においても好ましい。

有機溶媒にポリグリコール酸の一部又は全部を溶解させて解重合させ、生成するグリコリドを有機溶媒と共に留出させる方法において用いる有機溶媒としては、極性有機溶媒を好適に使用でき、沸点が200～400℃程度の極性有機溶媒を
10 特に好適に使用できる。この様な有機溶媒としては、例えば、芳香族ジカルボン酸ジエステル、脂肪族ジカルボン酸ジエステル、ポリアルキレングリコールジエーテル等を例示でき、ポリアルキレングリコールジエーテルが特に好ましい。ポリアルキレングリコールジエーテルのなかでも、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレ
15 ングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテルが好ましい。

比較的安価な原料から高純度のグリコール酸エステルを製造する従来の方法では、工業用グリコール酸を原料として使用し、再結晶、オリゴマー化、加アルコール分解、蒸留等の多数の工程を経なければならなかった。本発明におけるグリ
20 コール酸エステルの製造工程は、一段階反応であり、この工程により得られたグリコール酸エステルは、簡便な精製手段によって容易に高純度のグリコール酸エステルとすることができる。従って、前記製造工程により得られたグリコール酸エステル及び/又は前記製造工程を経て得られたグリコール酸を原料として用いることにより、高純度のポリグリコール酸を簡便且つ経済性に優れて製造するこ
25 とができる。

本発明において用いるグリコール酸エステル及びグリコール酸は、これらの高分子量化を妨げるような不純物を実質的に含まない。その結果、本発明によると、高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。従って、本発明によると、ガスバリアー性、機械的強度等の緒物性に優れたポリグリコール

酸を製造することが可能となる。しかも、グリコリドを経由することなく高品位且つ高分子量のポリグリコール酸を製造することができるので、簡便且つ経済的にポリグリコール酸を製造することができる。

- また、従来、ポリグリコール酸を解重合してグリコリドを製造する場合には、
- 5 反応ボトムが高粘調化し、連続して製造することが困難であった。本発明によると、反応ボトムの高粘調化を引き起こす不純物が少ないので、高粘調化が抑制され、連続的にグリコリドを製造することができるようになる。

本発明の製造方法によると、ホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないポリグリコール酸を得ることができる。

- 10 本発明の方法によると、条件によっては、十分な高分子量を有するポリグリコール酸も得られる。本発明の方法により得られるポリグリコール酸は、生分解性も有しているので、例えば、医療材料（縫合糸）や汎用合成樹脂代替（ガスバリアー性フィルム）等として好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下に実施例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、実施例の範囲に限定されるものではない。

なお、実施例における物性の測定等は、次のような方法で実施した。

（１）金属微粒子の担持量

蛍光X線分析により測定した。

- 20 （２）金属微粒子の平均粒子径

透過型電子顕微鏡（TEM）（装置名「HF-2000」日立製作所、加速電圧200kV）で粒子径を観察し、付属のX線分析装置により粒子の成分分析を行った。

（３）反応生成物の定量

- 25 ガスクロマトグラフィー及び／又は液体クロマトグラフィーにより、反応液中の反応生成物の成分を定量分析した。

（４）転化率、選択率及び収率

転化率、選択率及び収率は、それぞれ次の各式に基づいて算出した。

$$\text{転化率}(\%) = (1 - B/A) \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \{C / (A - B)\} \times 100$$

$$\text{収 率 (\%)} = (C / A) \times 100$$

(但し、上記3式において、A：仕込み1, 2-ジオールのモル数、B：反応後の残存1, 2-ジオールのモル数、C：生成した α -ヒドロキシカルボン酸エステル5のモル数に応じて消費された1, 2-ジオールのモル数をそれぞれ示す。)

(5) 重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（カラム温度40℃、ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒）を用いて標準サンプル(ポリメタクリル酸メチル)との比較により求めた。

10 実施例1-1

<Au触媒の反応例、EG+MeOH>

(1) 触媒調製 Au/AI-SiO₂の調製

① AI-SiO₂担体の製造

硝酸アルミニウムを含有する水溶液を、Al₂O₃に換算して10重量%になる15ように市販シリカ担体（富士シリシア化学製、商品名：キャリアクト）に含浸担持させた。その後、水を留去し、空气中600℃で4時間焼成することで担体となるAI-SiO₂を得た。

② 金の担持

濃度20mmol/lのテトラクロロ金酸水溶液0.5Lを65～70℃の範20囲で0.5N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7に調節した。この水溶液に上記AI-SiO₂担体20gを攪拌下に投入し、温度65～70℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水0.5Lを加えて室温で5分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄工程を3回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を100℃で1025時間乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成することにより、AI-SiO₂担体上に金が担持された触媒（Au/AI-SiO₂）を得た。該担持体における金の担持量は、担体に対して4.2wt%であった。また、この触媒に担持された金微粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6nm以下の粒径で高分散しており、2～3nm付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は

6 nm以下であった。

(2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られたAu/AI-SiO₂触媒を用いて α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成を行った。

- 5 回転攪拌型100mLオートクレープに、エチレングリコール3.1g (50 mmol)、メタノール16g (0.5mol) 及び上記触媒1.5gを仕込んで密封した。窒素0.2MPa及び酸素0.3MPaを順次加圧添加した後、攪拌下90℃に加温して4時間、圧力を一定に維持するよう酸素を逐次供給しながら反応を行った。その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールの転化率64.8%、生成物のグリコール酸メチル、グリコール酸2-ヒドロキシメチル、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類(シュウ酸等)の選択率は、各々82.5%、14.6%、1.2%及び0.1%であった。また、ギ酸メチル及びギ酸2-ヒドロキシエチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、各々0.24及び0.01であった。

15 実施例1-2

<Pd触媒の反応例、EG+MeOH>

- テトラアンミンパラジウム水酸塩の水溶液(Pd金属に換算して20g/L含有、徳力本店株式会社製、[Pd(NH₃)₄](OH)₂) 20mlにイオン交換水を加えて全量を400 mlとし、70℃に加温した。この溶液に、実施例1-1において調製したAI-SiO₂担体10gを攪拌下に加え、温度を70℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、実施例1-1と同様にして水を用いた洗浄を3回繰り返した。ろ過により得られたパラジウム固定化物を100℃で10時間乾燥し、その後、空气中400℃で3時間焼成した。焼成後のパラジウム固定化物2gをガラス製チューブに充填し、350℃に保持した状態で水素と窒素の混合ガス(水素：窒素の体積比=1:9)を毎分80mlの流量で2時間チューブに流通させた。このようにして、AI-SiO₂担体上に金属状パラジウムが担持された触媒(Pd/AI-SiO₂)を得た。該担持体におけるパラジウムの担持量は、担体に対して2.8重量%であった。また、この触媒に担持されたパラジウム粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6 nm以下の粒径で高分散しており、2~4 nm付近に極大を持つ

狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は6 nm以下であった。

(2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られたPd/A1-SiO₂触媒を用いる以外は、実施例1-1と同様にして α -ヒドロキシカルボン酸エステルを合成した。

- 5 反応後に生成物をガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、原料エチレングリコールの転化率50.4%、生成物のグリコール酸メチルの選択率は、53.5%であった。また、ギ酸メチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、1.63であった。

実施例1-3

10 <Ru触媒の反応例、EG+MeOH>

- テトラアンミンルテニウム水酸塩の水溶液 (Ru金属に換算して0.72重量%含有、田中貴金属株式会社製、[Ru(NH₃)₄](OH)₂) 34.6 gにイオン交換水を加えて全量を400mlとし、70℃に加温した。この溶液に、実施例1-1において調製したA1-SiO₂担体10gを攪拌下に加え、温度を70℃に保ちながら1時間攪拌を
15 続けた。その後、実施例1-1と同様にして水を用いた洗浄を3回繰り返した。ろ過により得られたルテニウム固定化物を100℃で10時間乾燥し、その後、空气中400℃で3時間焼成した。焼成後のルテニウム固定化物2gをガラス製チューブに充填し、350℃に保持した状態で水素と窒素の混合ガス(水素：窒素の体積比=1：9)を毎分80mlの流量で2時間チューブに流通させた。このようにし
20 て、A1-SiO₂担体上に金属状ルテニウムが担持された触媒 (Ru/A1-SiO₂) を得た。該担持体におけるルテニウムの担持量は、担体に対して2.4重量%であった。また、この触媒に担持されたルテニウム粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6 nm以下の粒径で高分散しており、2~4 nm付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は6 nm以下であった。

25 (2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られたRu/A1-SiO₂触媒を使用し、反応温度を100℃とした以外は、実施例1-1と同様にして α -ヒドロキシカルボン酸エステルを合成した。

反応後にガスクロマトグラフィーを用いて生成物を分析したところ、原料エチ

レングリコールの転化率6.4%、生成物のグリコール酸メチルの選択率は、76.2%であった。また、ギ酸メチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、1.26であった。

実施例 1 - 4

5 <Pb-Au合金触媒の反応例、EG+MeOH>

(1) 触媒調製

共沈法により調製された $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (モル比 $\text{Ti/Si} = 8:2$, 焼成温度 600°C , $50\sim 250$ メッシュ) を担体に用いて、実施例 1-1 と同様の操作にてAuを担持することで金担持体 $\text{Au/TiO}_2\text{-SiO}_2$ を得た。

- 10 次に、酢酸鉛 3 水塩 1.835 g を含有するメタノール溶液 50 ml に上記金担持体 $\text{Au/TiO}_2\text{-SiO}_2$ を 20 g 加え、エバポレータを用いて、 80°C 常圧にてメタノールを除去して酢酸鉛を含浸担持した。その後、鉛が担持された金担持体 20 g をガラス製チューブに充填し水素と窒素の混合ガス (容積比 $10/90$) を流通させながら 400°C で 3 時間加熱した。このようにして金及び鉛を
- 15 含有する金属粒子が $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 担体に担持された金合金担持体を得た。この担持体における金及び鉛の担持量は、担体に対してそれぞれ 5.4 wt % 及び 4.9 wt % であった。また、金属粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て 6 nm 以下の粒径で高分散しており、2~3 nm 付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は 6 nm 以下であった。

20 (2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られたPb-Au合金/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 触媒を用いて α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成を行った。

- 冷却管付回転攪拌型 1 L オートクレープに、エチレングリコール 62 g (1.0 mol)、メタノール 320 g (10 mol) 及び上記触媒 20 g を仕込んで
- 25 密封した。次いで、系内を 0.5 MPa に維持するよう背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス (体積比 $10/90$) を毎分 1 L の流量で液中に吹き込みバブリングしながら 90°C で 5 時間反応を行った。

その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールが 0.180 mol 含まれており、生成物である

グリコール酸メチル、グリコール酸 2-ヒドロキシエチル、グリコリド、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類(シュウ酸等)の含有量は、各々 0.656 mol、0.068 mol、0.012 mol、0.008 mol 及び 0.001 mol であった。また、ギ酸メチル及びギ酸 2-ヒドロキシエチルのグリコール酸
 5 メチルに対する生成モル比は、各々 0.12 及び 0.03 であった。

実施例 1-5

<Au/Ti-SiO₂触媒の反応例、EG+MeOH>

(1) 触媒調製 Au/Ti-SiO₂の調製

① Ti-SiO₂担体の製造

10 チタンテトラn-ブトキシドを含有する 2-プロパノール溶液を、TiO₂に換算して 15 重量%になるように市販シリカ担体(富士シリシア化学製、商品名: キャリアクト)に含浸担持させた。その後、2-プロパノールを留去し、空气中 600℃で 4 時間焼成することで担体となる Ti-SiO₂を得た。

② 金の担持

15 濃度 14 mmol/l のテトラクロロ金酸水溶液 1.5 L を用い、かつ、担体として上記 Ti-SiO₂を 50 g 用いたほかは、実施例 1-1 と同様にして Ti-SiO₂担体上に金が担持された Au/Ti-SiO₂触媒を得た。該担持体における金の担持量は、担体に対して 5.8 wt% であった。また、この触媒に担持された金微粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て 6 nm 以下の粒径
 20 で高分散しており、2~3 nm 付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は 6 nm 以下であった。

(2) 酸化的エステル化反応 (α-ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られた Au/Al-SiO₂触媒を用いて α-ヒドロキシカルボン酸エステルの合成を行った。

25 冷却管付回転攪拌型 1 L オートクレープに、エチレングリコール 165 g (2.66 mol)、メタノール 426 g (13.3 mol) 及び上記触媒 20 g を仕込んで密封した。次いで、系内を 1 MPa に維持するように背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス(体積比 8:92)を毎分 0.8 L の流量で液中に吹き込んでバブリングしながら反応温度 110℃で 6 時間反応を行った。その後、

冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールの転化率62%、生成物のグリコール酸メチル、グリコール酸2-ヒドロキシエチル及びグリコール酸の選択率は、各々69mol%、20mol%及び4mol%であった。

5 実施例1-6

＜Au/Ti-SiO₂触媒の反応例、EG単独＞

冷却管付き回転攪拌型オートクレープ（1L）に、エチレングリコール533g（8.58mol）及び実施例1-5で得られた触媒17gを仕込んで密封した。次いで、系内を2MPaに維持するように背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス（体積比10：90）を毎分0.8Lの流量で液中に吹き込んでバブリングしながら反応温度110℃で9時間反応を行った。その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールの転化率52%、生成物のグリコール酸2-ヒドロキシエチル及びグリコール酸の選択率は、各々72mol%及び5mol%であった。

15 実施例1-7

＜実施例1-4の反応液からシュウ酸エステルを除去後、グリコール酸エステルを精製＞

実施例1-4の酸化的エステル化反応後の触媒を分離して得られた反応液（404.9g）には、残存原料であるエチレングリコール及びメタノール、上記反応の生成物並びに反応で生成した水が含まれていた。このうちシュウ酸エステルは、シュウ酸ジメチル0.008mol（0.92g）及びその他のシュウ酸類（シュウ酸等）0.001molの合計0.011molであった。

この反応溶液に、グリコール酸のマグネシウム塩0.013mol（1.44当量）を含有するメタノール溶液3mlを添加した後、1Lオートクレープに全量を仕込み、窒素置換後80℃に加温して2時間攪拌を行った。その後、冷却して開封したところ、シュウ酸マグネシウムの白色沈殿が生成していることを確認した。さらに、ろ過後、反応液をガス及び液体クロマトグラフィーで分析したところ、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類に対応するシグナルは、ほとんど消失した。

次に、シュウ酸マグネシウムを濾別した後、薄層蒸留装置を用いて得られた溶液からメタノール及び水を減圧下において留去した。その後、段数3段のガラス製蒸留塔を用いて、ボトム温度70～80℃、圧力5～10 torrでグリコール酸メチルを留出させた。留出液中のグリコール酸メチルの純度は、98重量%以上
5 であり、メタノールと水が合計で1.5重量程度%含まれていたが、それ以外の不純物は0.1重量%以下であった。シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類の含有量は、合計で100重量ppm以下であった。

実施例2-1

<Pb-Au合金触媒の反応例、EG+MeOH>

10 (1) 触媒調製

共沈法により調製されたTiO₂-SiO₂（モル比Ti/Si=8:2、焼成温度600℃、50～250メッシュ）を担体として用いた。

濃度20 mmol/lのテトラクロロ金酸水溶液0.5 Lを65～70℃の範囲で0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7に調節した。この水溶液に
15 上記TiO₂-SiO₂担体20 gを攪拌下に投入し、温度65～70℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水0.5 Lを加えて室温で5分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄工程を3回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を100℃で1
20 SiO₂担体上に金が担持された触媒（Au/TiO₂-SiO₂）を得た。

次に、酢酸鉛3水塩1.835 gを含有するメタノール溶液50 mlに上記金担持体Au/TiO₂-SiO₂を20 g加え、エバポレータを用いて、80℃、常圧にてメタノールを除去して酢酸鉛を含浸担持した。その後、鉛が担持された金担持体20 gをガラス製チューブに充填し水素と窒素の混合ガス（容積比10
25 /90）を流通させながら400℃で3時間加熱した。このようにして金及び鉛を含有する金属粒子がTiO₂-SiO₂担体に担持された金合金担持体を得た。この担持体における金及び鉛の担持量は、担体に対してそれぞれ5.4 wt%及び4.9 wt%であった。また、金属粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6 nm以下の粒径で高分散しており、2～3 nm付近に極大を持つ狭い粒子

径分布を示し、平均粒子径は6 nm以下であった。

(2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られたPb-Au合金/TiO₂-SiO₂触媒を用いて α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成を行った。

- 5 冷却管付回転攪拌型1 Lオートクレープに、エチレングリコール62 g (1.0 mol)、メタノール320 g (10 mol) 及び上記触媒20 gを仕込んで密封した。次いで、系内を0.5 MPaに維持するよう背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス(体積比10/90)を毎分1 Lの流量で液中に吹き込みバブリングしながら90℃で5時間反応を行った。
- 10 その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールが0.180 mol含まれており、生成物であるグリコール酸メチル、グリコール酸2-ヒドロキシエチル、グリコリド、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類の含有量は、各々0.656 mol、0.068 mol、0.012 mol、0.008 mol及び0.001 molであった。
- 15 また、ギ酸メチル及びギ酸2-ヒドロキシエチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、各々0.12及び0.03であった。

(3) シュウ酸エステルを除去後、グリコール酸エステルを精製

- 上記(2)の酸化的エステル化反応において得られた反応液から触媒を分離した反応ろ液(404.9g)には、残存原料であるエチレングリコール及びメタノール、上
- 20 記反応の生成物並びに反応で生成した水が含まれていた。このうちシュウ酸エステルは、シュウ酸ジメチル0.008 mol (0.92g) 及びその他のシュウ酸類(シュウ酸等) 0.001 molの合計0.011 molであった。

- この反応溶液に、グリコール酸のマグネシウム塩0.013 molを含有するメタノール溶液3 mlを添加した後、1 Lオートクレープに全量を仕込み、窒素
- 25 置換後80℃に加温して2時間攪拌を行った。その後、冷却して開封したところ、シュウ酸マグネシウムの白色沈殿が生成していることを確認した。さらに、ろ過後反応液の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類に対応するシグナルは、ほとんど消失した。

シュウ酸マグネシウムを濾別した後、薄層蒸留装置を用いて、得られた濾液が

らメタノール及び水を減圧下において留去した。その後、段数3段のガラス製蒸留塔を用いて、ボトム温度70～80℃、圧力5～10 torrでグリコール酸メチルを留出させた。留出液中のグリコール酸メチルの純度は、98重量%以上であり、メタノールと水が合計で1.5重量程度%含まれていたが、それ以外の不純物は0.1重量%以下であった。シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸(シュウ酸等)の含有量は、合計で100重量ppm以下であった。

(4) 加水分解反応(反応蒸留による加水分解)

反応蒸留装置として、フラスコに段数3段の充填塔を接続し、さらに充填塔の塔頂に還流装置を設けた装置を用いた。上記フラスコに(3)で得られた98重量%以上のグリコール酸メチル留出液50gに水150gを混合してなる混合液を仕込んだ。次いで、反応蒸留装置の塔底温度(液温)を95～97℃に保持し、常圧で2時間かけて反応蒸留を行った。この際、メタノールを含む留出液を留出した。塔頂温度は、反応蒸留の開始時には65℃であったが、終了時には100℃に達していた。

反応蒸留を終了した後、上記フラスコから、グリコール酸を36.1重量%含む水溶液114gを取り出した。グリコール酸メチルを基準としたグリコール酸収率は100%であった。不純物として、ホルムアルデヒド及び塩素化合物は検出されず、また、シュウ酸及びエチレングリコールを各々20ppm、76ppm検出した。

20 実施例3-1

＜グリコール酸メチルを重縮合することによるポリグリコール酸の製造＞

実施例1-4及び1-7から得られたグリコール酸メチル100gと塩化第2錫0.1gをステンレス製攪拌型オートクレーブ(200ml)に仕込み、窒素置換後、窒素を用いて内圧をゲージ圧0.2MPaとした後、攪拌下しながら150℃で10時間反応させた。その後、乾燥窒素を毎分500mlで反応液中に流して、生成したメタノールを系外に流出させながら、さらに3時間重縮合反応を行った。室温に冷却後、白色固体を取り出した。

得られたポリグリコール酸は、融点が202℃であり、重量平均分子量は、60000であった。

実施例 3 - 2

＜グリコール酸エステルを重縮合することによるポリグリコール酸の製造＞

ディーンスタークトラップを装着した反応器に、実施例 1 - 4 及び 1 - 7 において得られたグリコール酸メチル 50g、テトラエチレングリコールジメチルエーテル 200g 及びチタニウムテトラブトキシド 0.5g を仕込み、攪拌しながら 150℃で 10 時間縮重合反応を行った。この時、乾燥窒素を毎分 500ml で反応液中に流し、生成したメタノールを系外に留出させながら、重縮合反応を行った。

その後、ディーンスタークトラップを外し、モレキュラーシーブ 4 A 10g を充填した管を取り付けた。窒素を流さずに、減圧下(3 k Pa)において流出する溶媒がモレキュラーシーブを通して再び系内に戻るようにして 160℃で 24 時間更に反応させた。得られたポリグリコール酸の重量平均分子量は、100000 であった。

実施例 3 - 3

＜ポリグリコール酸を重縮合することによる、より高分子ポリグリコール酸の製造＞

実施例 3 - 1 において得られたポリグリコール酸を乳鉢で砕いた。得られた粉体 50 g を 200ml フラスコに仕込んだ。乾燥窒素を毎分 500ml の流量で流しながら、内圧を 0.1kPa に保持し、200℃で 3 時間固相重合させた後、更に 220℃で 24 時間固相重合を行った。得られたポリグリコール酸の融点は、226℃であり、重量平均分子量は 250000 であった。得られたポリグリコール酸からは、ホルムアルデヒド及び塩素は、検出されなかった。

実施例 3 - 4

＜ポリグリコール酸を解重合することによるグリコリドの製造＞

実施例 3 - 1 において得られたポリグリコール酸 50g 及びトリエチレングリコールジメチルエーテル 300g を 500ml フラスコに仕込んだ。攪拌しながら 250℃に加熱した後、内圧を 2kPa として溶媒とグリコリドを共に留出させた。この状態を 5 時間保持したところ、グリコリド 32g を含む留出液 260g が得られた。得られた留出液に 2 倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをトリエチレングリコールジメチルエーテルから析出させ、ろ別した。得られたグリコ

リドを酢酸エチルを用いて再結晶し、減圧下において乾燥した。収率は、61 %であった。

実施例 3 - 5

<ポリグリコール酸を解重合することによるグリコリドの製造>

- 5 実施例 3 - 2 において得られたテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含むポリグリコール酸を原料として用いて、グリコリドへの解重合を行った。すなわち、500ml フラスコに実施例 3 - 2 において得られたポリグリコール酸を含むテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液に、更にテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加添加して、全体を 200g とした。これを攪拌
- 10 しながら 260 °C に保持し、内圧を 2kPa として溶媒とグリコリドとを共に留出させた。260 °C に 5 時間保持し、グリコリド 20g を含む留出液 190g を得た。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. (i) 1, 2-ジオール又は(ii) 1, 2-ジオールと1級アルコールとを原料とし、金属を担体に担持してなる触媒の存在下、酸素酸化によって α -ヒドロキシカルボン酸エステルを得る工程を有するジオール誘導体の製造方法。
- 5 2. 担体に担持された金属が、金以外の金属である請求項1記載の製造方法。
3. 原料としてエチレングリコール及び1級アルコールを用いる請求項1記載の製造方法。
4. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を得る工程をさらに有する請求項1記載のジオール
- 10 誘導体の製造方法。
5. 担体に担持された金属が、金及び金以外の金属の少なくとも1種である請求項4記載の製造方法。
6. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸を重縮合することによりポリグリコール酸を得る工程をさらに有する請求項4記載のジオール誘導体の製造方法。
- 15 7. 得られたポリグリコール酸をさらに重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程をさらに有する請求項6記載の製造方法。
8. 得られたポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを得る工程をさらに有する請求項6記載の製造方法。
9. 得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを重縮合することによりポリ
- 20 グリコール酸を得る工程をさらに有する請求項1記載のジオール誘導体の製造方法。
10. 得られたポリグリコール酸をさらに重縮合することにより、より高分子量のポリグリコール酸を製造する工程をさらに有する請求項9記載の製造方法。
11. 得られたポリグリコール酸を解重合することによりグリコリドを得る
- 25 工程をさらに有する請求項9記載の製造方法。
12. 担体に担持された金属が、金及び金以外の金属の少なくとも1種である請求項9記載の製造方法。
13. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸エステル。

1 4. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないグリコール酸。

1 5. 不純物としてホルムアルデヒド及び塩素を実質的に含まないポリグリコール酸。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C67/38, C07C69/675, C08G63/78, B01J23/52, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C67/38, C07C69/675, C08G63/78, B01J23/52, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-268156 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims; Par. No. [0002]; examples (Family: none)	1-4, 13, 14 5-12, 15
Y	JP 2001-131122 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2000-154164 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; examples (Family: none)	5, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2003 (06.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-157396 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 June, 1994 (03.06.94), Claims; examples (Family: none)	5,12
Y	EP 789023 A2 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 13 August, 1997 (13.08.97), Claims; examples & US 5830991 A & JP 9-328481 A	6-12,15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C67/38, C07C69/675, C08G63/78, B01J23/52, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C67/38, C07C69/675, C08G63/78, B01J23/52, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-268156 A (株式会社日本触媒) 1997. 1 0. 14, 特許請求の範囲, 【0002】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 13, 14 5-12, 15
Y	J P 2001-131122 A (三菱レイヨン株式会社) 20 01. 05. 15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 2000-154164 A (三井化学株式会社) 200 0. 06. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	5, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H 9356

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-157396 A (松下電器産業株式会社) 1994. 06. 03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	5, 12
Y	EP 789023 A2 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1997. 08. 13, 特許請求の範囲, 実施例&US 5830991 A&JP 9-328481 A	6-12, 15