(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/102136 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 41/58 (2006.01) *C07C 45/51* (2006.01)
C07C 41/50 (2006.01) *C07C 47/058* (2006.01)
C07C 43/317 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050843

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012)

(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 2011-014398 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (Polyplastics Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田　豊 (KUBOTA, Yutaka) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地　ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林　真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２　サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING HEMIFORMAL CONCENTRATE AND METHOD FOR PRODUCING FORMALDEHYDE GAS

(54) 発明の名称 : ヘミホルマール濃縮物の製造方法及びホルムアルデヒドガスの製造方法

[図1]

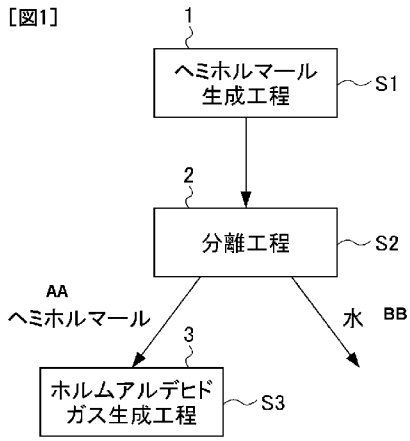


FIG. 1:
S1 HEMIFORMAL PRODUCTION STEP
S2 SEPARATION STEP
S3 FORMALDEHYDE GAS PRODUCTION STEP
AA HEMIFORMAL
BB WATER

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing a hemiformal concentrate that contains little water, wherein the amount of formaldehyde contained in water is reduced, said water being obtained by subjecting a reaction product containing a hemiformal and water to evaporative dehydration, and the amount of water contained in a hemiformal concentrate is reduced. A method for producing a hemiformal concentrate, wherein a reaction product containing a hemiformal and water is produced by having (A) an alcohol and (B) an aqueous formaldehyde solution react with each other and the reaction product is subjected to evaporative dehydration so as to be separated into (C) a hemiformal concentrate and (D) water. In this method, an alcohol which has a solubility in 100 g of water of 3.0 g or less at 20°C and at 760 mmHg and a boiling point of 190°C or more at 760 mmHg is used as the alcohol (A).

(57) 要約: ヘミホルマールと水とを含む反応物を蒸発脱水して得られる水に含まれるホルムアルデヒドの量を低減させるとともに、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減させ、水の含有量が少ないヘミホルマール濃縮物を製造する方法を提供する。 （Ａ）アルコールと、（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させてヘミホルマールと水とを含む反応物を生成させ、前記反応物を蒸発脱水して（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに分離するヘミホルマール濃縮物の製造方法であって、（Ａ）アルコールとして、水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であり、かつ沸点が、７６０ｍｍＨｇの条件下で１９０℃以上であるものを使用する。

WO 2012/102136 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ヘミホルマール濃縮物の製造方法及びホルムアルデヒドガスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ヘミホルマール濃縮物の製造方法及びホルムアルデヒドガスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルデヒドガスを製造する方法として、ヘミホルマール化法が知られている。このヘミホルマール化法は以下の手順で行なう。先ず、ホルムアルデヒド水溶液とアルコールとを反応させて、水とヘミホルマールとを含む反応物を得る。次いで、ヘミホルマールと水とを含む反応物から、水を蒸発脱水してヘミホルマール濃縮物を得る。最後に、ヘミホルマール濃縮物を熱分解して、ホルムアルデヒドガスを得る（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 上記ヘミホルマール化法においては、上記反応物から蒸発脱水して得られる水に、ホルムアルデヒドが含まれることが知られている。そして、この水に含まれるアルデヒドの量が多い場合、アルデヒドの回収に多大なコストが必要になる。したがって、蒸発脱水後の水に含まれるホルムアルデヒドの含有量を抑えることが求められている。

[0004] また、ヘミホルマール濃縮物に水が含まれることも知られている。ヘミホルマール濃縮物に水が含まれると、ヘミホルマール濃縮物を熱分解することで得られるホルムアルデヒドガスにも水が含まれることになる。ホルムアルデヒドガスに含まれる水が少量であっても、ホルムアルデヒドガスの用途によっては、水を含有することが問題になる場合も多い。したがって、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を抑えることも求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平０１－２１６９５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ホルムアルデヒドガスを製造する方法として、ヘミホルマール化法は有用な方法ではあるものの、上記反応物から蒸発脱水させることで得られる水に含まれるホルムアルデヒドの量の低減、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量の低減等、改善が求められる点もある。

[0007] そして、上記の問題点を改善しようとして、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減させるような製造条件に変更すると、蒸発脱水後の水に含まれるアルデヒド量が増大する。また、蒸発脱水後の水に含まれるアルデヒドの量を低減させるような製造条件に変更すると、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量が増大してしまう。したがって、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減させつつ、蒸発脱水後の水に含まれるアルデヒドの量を低減させることは非常に困難である。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、ヘミホルマールと水とを含む反応物を蒸発脱水して得られる水に含まれるホルムアルデヒドの量を低減させるとともに、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減させ、水の含有量が少ないヘミホルマール濃縮物を製造する方法、及びこのようにして得られたヘミホルマール濃縮物を熱分解してホルムアルデヒドガスを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、以上の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、（Ａ）アルコールと、（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させてヘミホルマールと水とを含む反応物を生成させ、反応物を蒸発脱水して（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに分離するヘミホルマール濃縮物の製造方法において、原料として使用する（Ａ）アルコールが下記の条件を満たすことで、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

（条件）

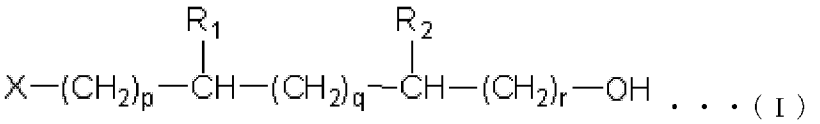
（Ａ）アルコールが疎水性であること。具体的には（Ａ）アルコールの水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であること。

（Ａ）アルコールの沸点が、１９０℃以上であること。

[0010] （１） （Ａ）アルコールと、（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させてヘミホルマールと水とを含む反応物を生成させ、前記反応物を蒸発脱水して（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに分離するヘミホルマール濃縮物の製造方法であって、前記（Ａ）アルコールの水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であり、前記（Ａ）アルコールの沸点が、７６０ｍｍＨｇの条件下で１９０℃以上であるヘミホルマールの製造方法。

[0011] （２） （Ａ）アルコールが、下記一般式（Ｉ）で示されるモノール、ジオール又はトリオールである（１）に記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[化1]



（一般式（Ｉ）中の、Ｘは水素原子又は水酸基である。また、R_1及びR_2は、水素原子、水酸基、炭素数１以上１０以下のアルキル基、又は炭素数１以上１０以下のヒドロキシアルキル基であり、R_1及びR_2は同一であっても、異なってもよい。また、ｐ、ｑ、ｒは、０以上１０以下の整数であり、かつｐ＋ｑ＋ｒ＝３以上２０以下である。）

[0012] （３） （Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液との混合比率が、ホルムアルデヒドに対する（Ａ）アルコール中の水酸基のモル比で、０．３以上５．０以下である（１）又は（２）に記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[0013] （４） （Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量が、ヘミホルマール化反

応に供したホルムアルデヒド量に対して５．０質量％以下である（１）から（３）のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[0014] （５） （Ｃ）ヘミホルマール濃縮物に含まれる水分量が、１．０質量％以下である（１）から（４）のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[0015] （６） （Ｄ）水に含まれる（Ａ）アルコール量は、０．５質量％以下である（１）から（５）のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[0016] （７） （１）から（６）のいずれかに記載の製造方法で得られたヘミホルマール濃縮物を熱分解するホルムアルデヒドの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ヘミホルマール化法によるアルデヒドガスの製造において、ヘミホルマールと水とを含む混合物から分離した水に含まれるホルムアルデヒドの量を低減し、上記混合物から分離したヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減することができる。このように、ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減できる結果、このヘミホルマール濃縮物を熱分解することで得られるホルムアルデヒドに含まれる水の量も低減できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]ヘミホルマール化法を実施するための装置の一例を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0020] 本発明は、ヘミホルマール濃縮物を製造する方法、及びホルムアルデヒドを製造する方法であり、本発明のヘミホルマール濃縮物の製造方法は、アルデヒドガスの製造方法であるヘミホルマール化法に好ましく適用することができる。先ず、ヘミホルマール化法の概要について、簡単に説明した後、本発明のヘミホルマール濃縮物の製造方法、及びホルムアルデヒドの製造方法

について説明する。

[0021] ＜ヘミホルマール化法＞

図１には、ヘミホルマール化法を実施するための装置の一例を模式的に示した。この装置は、図１に示すように、反応器１と、蒸発缶２と、分解器３とを備える。反応容器１内でヘミホルマール生成工程（Ｓ１）が行われ、蒸発缶２内で分離工程（Ｓ２）が行なわれ、分解器３内でホルムアルデヒドガス生成工程（Ｓ３）が行なわれる。

[0022] 反応容器１と蒸発缶２との間、蒸発缶２と分解器３との間はそれぞれ管状構造部材（図示せず）で連結されている。そして、後述する通り、蒸発缶２には（Ｄ）水を排出するための管状構造部材も連結されている。

[0023] 反応器１は、（Ａ）アルコールと、（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させるための部位である。反応器１での（Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液との反応により、ヘミホルマールと水とを含む反応物が生成する。この反応物は、反応器１と蒸発缶２とを連結する管状構造部材内を通り、蒸発缶２に送られる。

[0024] 蒸発缶２は、反応物から水を蒸発脱水させ、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに分離させるための部位である。蒸発缶２内で蒸発した（Ｄ）水は管状構造部材から抜き出され、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物は、蒸発缶２と分解器３とを連結する管状構造部材内を通り、分解器３に送られる。なお、蒸発缶２に代えて蒸留塔を使用することもできる。また、多段蒸留塔等を用いる多段階の蒸留処理も採用することができる。

[0025] 分解器３は、ヘミホルマール濃縮物を熱分解させ、ホルムアルデヒドガスを生成させるための部位である。分解器３で生成したホルムアルデヒドガスを、分解器３から取り出すことで、ホルムアルデヒドガスを得ることができる。

[0026] なお、本発明のヘミホルマール濃縮物の製造方法は、以上の反応器１での反応から蒸発缶２での蒸発脱水に利用することができる。

[0027] ＜ヘミホルマール濃縮物の製造方法＞

本発明のヘミホルマール濃縮物の製造方法は、ヘミホルマール生成工程（Ｓ１）と、分離工程（Ｓ２）とを備える。

[0028] ［ヘミホルマール生成工程（Ｓ１）］

ヘミホルマール生成工程（Ｓ１）は（Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させる工程である。本発明の製造方法は、ヘミホルマール生成工程（Ｓ１）で原料として用いるアルコールに特徴がある。

[0029] 本工程（Ｓ１）で使用するアルコールは、以下の条件を満たすものを指す。

（Ａ）アルコールが疎水性であること。具体的には、アルコールの水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であること。

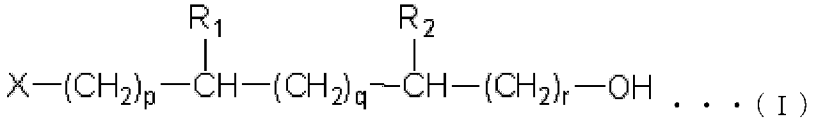
（Ａ）アルコールの沸点が、７６０ｍｍＨｇの条件下で１９０℃以上であること。

[0030] アルコールが疎水性であると、後述する分離工程において、６０℃～７０℃という低温で容易に（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とを分離することができるため、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物に含まれる水の量を低減することができる。ここで、疎水性とは、アルコールの水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であることを指す。

[0031] また、アルコールの沸点が１９０℃以上であれば、蒸発脱水後の（Ｄ）水に、未反応のまま残ったアルコールが混入することがほとんど無い。

[0032] 上記の条件を満たすアルコール、具体的には、疎水性であり、沸点が１９０℃以上のアルコールであれば、原料として使用可能である。より具体的には以下のような一般式（Ｉ）で表されるアルコール（モノオール、ジオール、トリオール）を使用することができる。

[化2]



．．．（Ｉ）

（一般式（Ｉ）中の、Ｘは水素原子又は水酸基である。また、$Ｒ_1$及び$Ｒ_2$は、水素原子、水酸基、炭素数１以上１０以下のアルキル基、又は炭素数１以上１０以下のヒドロキシアルキル基であり、$Ｒ_1$及び$Ｒ_2$は同一であっても、異なってもよい。また、ｐ、ｑ、ｒは、０以上１０以下の整数であり、かつｐ＋ｑ＋ｒ＝３以上２０以下である。）

[0033] 上記一般式（Ｉ）中のＸは水素原子又は水酸基である。

[0034] 上記一般式（Ｉ）中の$Ｒ_1$及び$Ｒ_2$は、水素原子、水酸基、炭素数１以上１０以下のアルキル基、又は炭素数１以上１０以下のヒドロキシアルキル基である。また、$Ｒ_1$及び$Ｒ_2$は同一であっても、異なってもよい。

炭素数１以上１０以下のアルキル基としては、直鎖状のアルキル基、分岐状のアルキル基のいずれであってもよい。直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を例示することができる。分岐状のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔブチル基等を例示することができる。

炭素数１以上１０以下のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、１－ヒドロキシ－ｎ－プロピル基、２－ヒドロキシ－ｎ－プロピル基、３－ヒドロキシ－ｎ－プロピル基、１－ヒドロキシ－ｎ－ブチル基、２－ヒドロキシ－ｎ－ブチル基、３－ヒドロキシ－ｎ－ブチル基、４－ヒドロキシ－ｎ－ブチル基、５－ヒドロキシ－ｎ－ペンチル基、６－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシル基等を例示することができる。

[0035] ｐ、ｑ、ｒは、０以上１０以下の整数であり、かつｐ＋ｑ＋ｒ＝３以上２０以下である。

[0036] 本発明においては、ジエチルペンタンジオール、エチルヘキサンジオール、オクタノールの使用が好ましい。

ジエチルペンタンジオールとしては、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、２，３－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，５－ジエチル－１，５－ペンタンジ

オール等を例示することができる。

エチルヘキサンジオールとしては、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、３－エチル－１，３－ヘキサンジオール、４－エチル－１，３－ヘキサンジオール等を例示することができる。

[0037] 上記アルコールの中でも２，４－ジエチル－１，５ペンタンジオールの使用が最も好ましい。

[0038] また、本発明で使用するアルコールとしては、一般的な方法で製造したものを使用することができる。また、市販品を購入して使用してもよい。

[0039] 次いで、もう一方の原料である（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液について説明する。本発明において（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液中のホルムアルデヒドの含有量は特に限定されないが、１質量％以上８０質量％以下含むことが好ましい。

[0040] （Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液との混合比率が、ホルムアルデヒドに対する（Ａ）アルコール中の水酸基のモル比で、０．３以上５．０以下であることが好ましい。０．３以上であれば（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量を低減することができるという理由で好ましく、５．０以下であれば（Ａ）アルコール単位重量当りに反応するホルムアルデヒド量が多く、コスト的にメリットがあるという理由で好ましい。より好ましくは０．５以上２．０以下である。

[0041] 本工程（Ｓ１）では、上述の（Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させる。反応器１にこれらの材料を投入して、（Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させる。具体的には（Ａ）アルコールと（Ｂ）に含まれるホルムアルデヒドとが反応する。反応物は主にヘミホルマール、水を含むが、未反応のアルコール、ホルムアルデヒドも反応物に含まれる。

[0042] 反応条件は特に限定されず、従来公知のヘミホルマール化法における、アルコールとホルムアルデヒド水溶液との反応条件と同様のものを採用することができる。例えば、反応温度は室温（約２０℃）以上９０℃以下が好まし

い。また、反応時間については、反応の進み具合等に応じて適宜設定する。

[0043] ［分離工程（Ｓ２）］

分離工程（Ｓ２）は、反応器１から蒸発缶２に送られたヘミホルマールと水とを含む反応物（未反応のまま残ったアルコール、アルデヒドも含まれる）を、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに、蒸発脱水で分離する工程である。また、未反応のまま残った（Ａ）アルコールは（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物側に含まれ、ホルムアルデヒドは（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物側と（Ｄ）水側の両方に含まれる。

[0044] 本発明で用いる（Ａ）アルコールは従来から使用されているアルコールと比較して疎水性である結果、分離工程（Ｓ２）において、６０℃～７０℃という低温で容易に（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とを分離することができる。このため、蒸発により留出する（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒドの量を低減することができる。したがって、（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒドを回収するためのコストを抑えることができる。

[0045] 特に、（Ｄ）水中のホルムアルデヒドの量が、ヘミホルマール化反応に供したホルムアルデヒド量に対して５質量％以下であれば、水に含まれるホルムアルデヒドを回収するコストを充分に抑えることができる。

[0046] また、上述の通り、本発明に用いる（Ａ）アルコールは疎水性である結果、６０℃～７０℃という低温で容易に（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とを分離することができるため、分離工程（Ｓ２）後の（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物に含まれる水分量を低減することができる。

[0047] 具体的には、原料として（Ａ）アルコールを用いれば、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水の量を１質量％以下にすることができる。

[0048] また、上述の通り、（Ａ）アルコールは沸点が１９０℃以上と非常に高いため、蒸発脱水後の（Ｄ）水に、未反応のまま残った（Ａ）アルコールがほとんど含まれない。蒸発物にアルコールが多く含まれると、水に含まれる（Ａ）アルコールを回収する必要が生じ、多大なコストが必要になる。本発明の製造方法であれば、上記の通り、（Ｄ）水に（Ａ）アルコールがほとんど

含まれないため、（Ｄ）水に含まれる（Ａ）アルコールを回収するための多大なコストが必要ない。

[0049] 蒸発脱水の具体的な条件は特に限定されないが、蒸発缶２内を減圧し、温度を調整することで蒸発脱水を行なうことができる。蒸発缶２内の減圧には従来公知の減圧手段を用いることができる。また、蒸発缶２内の温度制御も従来公知の温度制御手段により行なうことができる。

[0050] 本発明において、蒸発缶２内の温度の好ましい範囲は、特に限定されないが、４０℃以上８０℃以下であることが好ましい。４０℃以下では、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量が増加し、次工程以降で問題となる可能性があるため好ましくない。８０℃以上では、（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量が増加し、ホルムアルデヒドのロスとなるため好ましくなく、また、熱源をＨＷ（温水）からＬＳ（水蒸気）にしなければならず、エネルギーのロスとなり得るため好ましくない。より好ましくは、５５℃以上７５℃以下、さらに好ましくは６０℃以上７０℃以下である。なお、減圧脱水時の温度を高くすると、（Ｄ）水中のホルムアルデヒド量が多くなる傾向にあり、減圧脱水時の温度を低くすると、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量が多くなる傾向にある。

[0051] 好ましい圧力条件は特に限定されないが、上記の好ましい温度範囲で蒸発脱水を行なうためには、１００ｍｍＨｇ以下であることが好ましく、特に好ましくは５０ｍｍＨｇ以下である。

[0052] ＜ホルムアルデヒドの製造方法＞

本発明のホルムアルデヒドガスの製造方法は、上記の製法で得られたヘミホルマール濃縮物を熱分解することでホルムアルデヒドを製造する。具体的には、上記ホルムアルデヒドガス生成工程（Ｓ３）に記載されるような、分解器等を用いる従来公知の方法を採用することができる。

実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0054] ＜材料＞

アルコール１：２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール（ＤＥＰＤ）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）１．９ｇ、沸点２６４℃（７６０ｍｍＨｇ下）

アルコール２：２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（ＥＨＤ）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）０．６ｇ、沸点２４４℃（７６０ｍｍＨｇ下）

アルコール３：１－オクタノール（ＯｃＯＨ）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）０．０３×１０$^{-3}$ｇ、沸点１９４℃（７６０ｍｍＨｇ下）

アルコール４：ポリエチレングリコール　３００（ＰＥＧ３００）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）無限大、沸点は無し（７６０ｍｍＨｇ下）

アルコール５：トリエチレングリコール（ＴＥＧ）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）無限大、沸点２８７℃（７６０ｍｍＨｇ下）

アルコール６：シクロヘキサノール（ＣＨＯＬ）、１００ｇの水への溶解度（２０℃、７６０ｍｍＨｇ）３．８ｇ、沸点１６１℃（７６０ｍｍＨｇ下）

[0055] ＜実施例１＞

ホルムアルデヒドを５０質量％含む（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液と、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール（ＤＥＰＤ）とを、ホルムアルデヒドのモル数とＤＥＰＤの水酸基のモル数の比（ＤＥＰＤの水酸基のモル数／ホルムアルデヒド基のモル数）が、１．３になるように混合し、室温、反応時間１２時間の条件で、ヘミホルマール化反応を行った。反応終了後、反応物であるヘミホルマール混合液を、１０００ｇ／ｈｒで連続的に蒸発缶へフィードし、温度６０～７０℃、操作圧力３５ｍｍＨｇ、平均滞留時間７０分の条件で減圧脱水（減圧脱水は本発明の蒸発脱水に相当する）行って、

（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物を得た。脱水操作で留出した（Ｄ）水中のホルムアルデヒド量（質量％）は、亜硫酸ナトリウムを用いた滴定法にて測定した。また、（Ｄ）水中のアルコール量は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）にて測定した。（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）は、カールフィッシャー水分計を用いて測定した。測定結果を、表１に示した。なお、留出した（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量である留出ＨＣＨＯ量、及び留出した（Ｄ）水に含まれるアルコール量である留出アルコール量は、分析値より以下の式に従って算出された。

・留出ＨＣＨＯ量（質量％）＝（留出した水に含まれるＨＣＨＯ量（ｇ））／（フィードしたＨＣＨＯ量（ｇ））×１００

・留出アルコール量（質量％）＝（留出した水に含まれるアルコール量（ｇ））／（フィードしたアルコール量（ｇ））×１００

[0056] ＜実施例２＞

ＤＥＰＤに代えて２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（ＥＨＤ）を使用した以外は、実施例１と同様の方法で、留出ＨＣＨＯ量（質量％）、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）、留出アルコール量（質量％）を算出した。算出結果を表１に示した。

[0057] ＜実施例３＞

ＤＥＰＤに代えて１－オクタノール（ＯｃＯＨ）を使用した以外は、実施例１と同様の方法で、留出ＨＣＨＯ量（質量％）、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）、留出アルコール量（質量％）を算出した。算出結果を表１に示した。

[0058] ＜比較例１＞

ＤＥＰＤに代えてポリエチレングリコール３００（ＰＥＧ３００）を使用した以外は、実施例１と同様の方法で、留出ＨＣＨＯ量（質量％）、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）、留出アルコール量（質量％）を算出した。算出結果を表１に示した。

[0059] ＜比較例２＞

ＤＥＰＤに代えてトリエチレングリコール（ＴＥＧ）を使用した以外は、実施例１と同様の方法で、留出ＨＣＨＯ量（質量％）、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）、留出アルコール量（質量％）を算出した。算出結果を表１に示した。

[0060] ＜比較例３＞

ＤＥＰＤに代えてシクロヘキサノール（ＣＨＯＬ）を使用した以外は、実施例１と同様の方法で、留出ＨＣＨＯ量（質量％）、（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量％）、留出アルコール量（質量％）を算出した。算出結果を表１に示した。

[0061] [表1]

実施例	アルコール	減圧脱水時の温度（℃）	留出HCHO量（質量%）	（C）ヘミホルマール濃縮物中の水分量（質量%）	留出アルコール量（質量%）
実施例1	DEPD	60.8	4.20	0.94	<0.5
		66.2	4.50	0.83	
		69.9	4.92	0.74	
実施例2	EHD	62.0	4.95	0.93	<0.5
実施例3	OcOH	60.3	4.96	0.79	<0.5
比較例1	PEG 300	63.7	2.66	2.72	0
		67.9	8.00	2.26	
		76.5	18.50	1.00	
比較例2	TEG	56.3	3.54	4.08	<0.5
		61.6	4.97	3.03	
		73.1	12.86	1.51	
比較例3	CHOL	48.3	3.28	3.47	0.5<
		54.8	5.76	1.92	
		60.9	10.38	0.98	

・留出ＨＣＨＯ量（質量％）＝（留出した水に含まれるＨＣＨＯ量（ｇ））／（フィードしたＨＣＨＯ量（ｇ））×１００

・留出アルコール量（質量％）＝（留出した水に含まれるアルコール量（ｇ））／（フィードしたアルコール量（ｇ））×１００

[0062] 実施例１～３の結果と、比較例１～３の結果とから明らかなように、疎水性が高く、沸点の高い（Ａ）アルコールを原料に使用すると、（Ｃ）ヘミホ

ルマール濃縮物に含まれる水の量が少なくなり、且つ蒸発脱水により留出した（Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量を抑えることができる。また、留出した（Ｄ）水に含まれる（Ａ）アルコール量も少なく、（Ａ）アルコールを回収するための多大なコストが必要ないことが確認された。

[0063] 減圧脱水時の温度が、およそ６０℃以上７０℃以下の範囲であれば、本発明の効果が得られやすいことが確認された。

符号の説明

[0064] 1 反応器

2 蒸発缶

3 分解器

請求の範囲

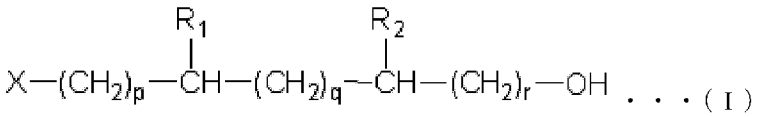
[請求項1] （Ａ）アルコールと、（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液とを反応させてヘミホルマールと水とを含む反応物を生成させ、前記反応物を蒸発脱水して（Ｃ）ヘミホルマール濃縮物と（Ｄ）水とに分離するヘミホルマール濃縮物の製造方法であって、

前記（Ａ）アルコールの水１００ｇへの溶解度が、２０℃、７６０ｍｍＨｇの条件下で３．０ｇ以下であり、

前記（Ａ）アルコールの沸点が、７６０ｍｍＨｇの条件下で１９０℃以上であるヘミホルマールの製造方法。

[請求項2] （Ａ）アルコールが、下記一般式（Ｉ）で示されるモノール、ジオール又はトリオールである請求項１に記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[化1]



（一般式（Ｉ）中の、Ｘは水素原子又は水酸基である。また、R_1及びR_2は、水素原子、水酸基、炭素数１以上１０以下のアルキル基、又は炭素数１以上１０以下のヒドロキシアルキル基であり、R_1及びR_2は同一であっても、異なってもよい。また、ｐ、ｑ、ｒは、０以上１０以下の整数であり、かつｐ＋ｑ＋ｒ＝３以上２０以下である。）

[請求項3] （Ａ）アルコールと（Ｂ）ホルムアルデヒド水溶液との混合比率が、ホルムアルデヒドに対する（Ａ）アルコール中の水酸基のモル比で、０．３以上５．０以下である請求項１又は２に記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[請求項4] （Ｄ）水に含まれるホルムアルデヒド量が、ヘミホルマール化反応に供したホルムアルデヒド量に対して５．０質量％以下である請求項

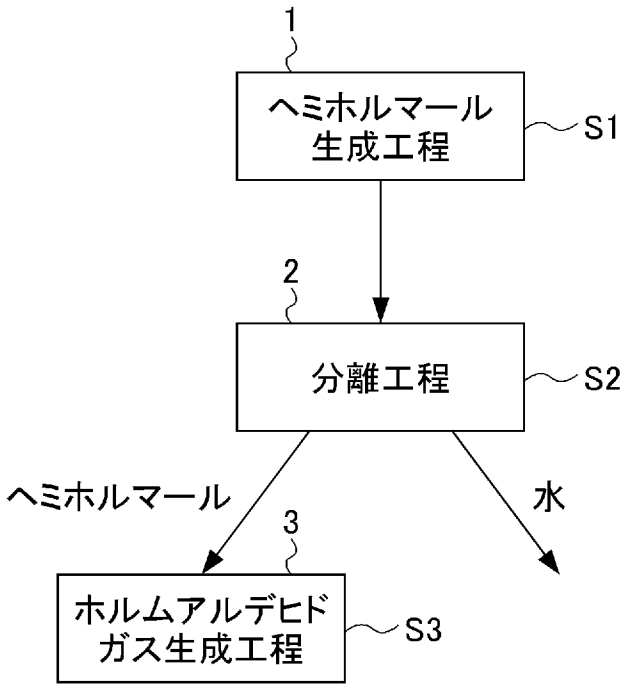
１から３のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[請求項5] （Ｃ）ヘミホルマール濃縮物に含まれる水分量が、１．０質量％以下である請求項１から４のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[請求項6] （Ｄ）水に含まれる（Ａ）アルコール量は、０．５質量％以下である請求項１から５のいずれかに記載のヘミホルマール濃縮物の製造方法。

[請求項7] 請求項１から６のいずれかに記載の製造方法で得られたヘミホルマール濃縮物を熱分解するホルムアルデヒドの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C41/58(2006.01)i, *C07C41/50*(2006.01)i, *C07C43/317*(2006.01)i, *C07C45/51*(2006.01)i, *C07C47/058*(2006.01)i

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)
C07C41/58, C07C41/56, C07C41/50, C07C43/317, C07C45/51, C07C47/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-216950 A (Ube Industries, Ltd.), 30 August 1989 (30.08.1989), claims; page 1, lower right column, line 7 to page 2, upper right column, line 6; page 4, examples (Family: none)	1-7
A	WO 1997/001523 A1 (WICKBERG, B.), 16 January 1997 (16.01.1997), claims; pages 6 to 7, examples 1, 2 & AU 6324696 A & SE 9502355 A	1-7
A	CN 1810753 A (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO.), 02 August 2006 (02.08.2006), pages 2 to 3; pages 6 to 8, examples (Family: none)	1-7

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
04 April, 2012 (04.04.12)	17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５０８４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C41/58(2006.01)i, C07C41/50(2006.01)i, C07C43/317(2006.01)i, C07C45/51(2006.01)i, C07C47/058(2006.01)i

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.Cl.　C07C41/58, C07C41/56, C07C41/50, C07C43/317, C07C45/51, C07C47/04

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

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２年

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN), REGISTRY(STN)

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	関連する請求項の番号
A	JP 1-216950 A (宇部興産株式会社) 1989.08.30, 特許請求の範囲, 第１頁 右下欄 第７行-第２頁 右上欄 第６行, 第４頁 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 1997/001523 A1 (WICKBERG, B.) 1997.01.16, CLAIMS, 第6-7頁 EXAMPLE 1,2 & AU 6324696 A & SE 9502355 A	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．０４．２０１２	１７．０４．２０１２

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）　４Ｈ　４５１２
小久保　敦規
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	関連する請求項の番号
A	CN 1810753 A (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO.) 2006.08.02, 第2-3頁, 第6-8頁 実施例 (ファミリーなし)	1-7