(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
2009 年5 月7 日 (07.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/057466 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 41/06 (2006.01) *C07C 43/13* (2006.01)
C07C 29/38 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/068863

(22) 国際出願日: 2008 年10 月17 日 (17.10.2008)

(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 2007-281509
2007 年10 月30 日 (30.10.2007) JP
特願 2007-323792
2007 年12 月14 日 (14.12.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２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): 渡邉 将史 (**WATANABE, Masafumi**) [JP/JP]; 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (**OHTANI, Tamotsu**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 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, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCTION OF DITRIMETHYLOLPROPANE

(54) 発明の名称: ジトリメチロールプロパンの製造方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a process for reacting normal-butyraldehyde with formaldehyde in the presence of a basic catalyst to produce trimethylolpropane and ditrimethylolpropane. The process comprises the following steps (I) to (III): (I) reacting normal-butyraldehyde with formaldehyde (1) in the presence of a basic catalyst (1) to yield a reaction mixture containing trimethylolpropane, ditrimethylolpropane and 2-ethyl-2-propenal; (II) distilling the reaction mixture to collect 2-ethyl-2-propenal; and (III) adding 2-ethyl-2-propenal collected, formaldehyde (2) and optionally a basic catalyst (2) to the distillation residual solution yielded after the collection of 2-ethyl-2-propenal and allowing the reaction of producing ditrimethylolpropane to proceed, wherein formaldehyde and the basic catalyst are supplied in the steps (I) and (II) in specified amounts. The process enables to produce ditrimethylolpropane with a high degree of efficiency. By employing the process, the yield of di-TMP can be significantly improved, and the amount of a by-product bis-TMP relative to the amount of the desired product di-TMP can be reduced significantly. Therefore, the process enables to produce di-TMP with a high degree of efficiency and in an industrially advantageous manner.

(57) 要約: 塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを反応させてトリメチロールプロパンと共にジトリメチロールプロパンを製造する方法であって、（Ｉ）塩基触媒（１）の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒド(１)を反応させて、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパンおよび２－エチル－２－プロペナールを含有する反応混合液を得る工程、（II) 得られた反応混合液を蒸留して２－エチル－２－プロペナールを回収する工程および（III)２－エチル－２－プロペナールを回収した後の蒸留残留液に、回収された２－エチル－２－プロペナールおよびホルムアルデヒド（２）、または更に塩基触媒（２）を添加し、ジトリメチロールプロパンの生成反応を進行させる工程を有し、工程Iおよび工程IIでのホルムアルデヒド及び塩基触媒を特定の供給量とすることにより、ジトリメチロールプロパンを効率良く製造する方法を提供する。本発明によれば、ｄｉ－ＴＭＰ収率が著しく上昇し、また、目的とするｄｉ－ＴＭＰの生成量に対して、ｂｉｓ－ＴＭＰの副生量を大幅に削減できるので、ｄｉ－ＴＭＰを効率良く、工業的に有利に製造できる。

WO 2009/057466 A1

明 細 書

ジトリメチロールプロパンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塩基触媒の存在下でのノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドの反応において、ジトリメチロールプロパンを効率よく製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒド(以下、NBDと称す)とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によってトリメチロールプロパン(以下、TMPと称す)を工業的に製造する際に、副生物としてジトリメチロールプロパン(以下、di－TMPと称す)が生成し、高沸点混合物からdi－TMPが回収される(特許文献1)。

この高沸点混合物からdi－TMPを回収する方法では、NBDとホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後、または濃縮せずに、溶媒を用いて抽出することで、実質的に蟻酸ナトリウムを含まないTMP抽出液(粗TMP)が得られ、粗TMPを高真空下の蒸留で精製することにより、TMPを1～20%、di－TMPを20～50%含む蒸留釜残が得られる。

この粗TMPの蒸留釜残からdi－TMPを回収する方法としては、酢酸エチルにより晶析する方法(特許文献2)、蟻酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法(特許文献3)、1，4－ジオキサン溶媒により晶析する方法(特許文献4)、アセトン溶媒により晶析する方法(特許文献5)等が提案されている。

[0003] 主目的物であるTMPの蒸留釜残からdi－TMPを回収する方法は、現在一般的に行われているdi－TMPの製造方法であるが、この方法では、蒸留釜残に、TMPの製造原料であるホルムアルデヒドおよびNBD、TMP蒸留回収中に生じた変性物、TMPとホルムアルデヒドのアセタール等のdi－TMP以外の副生成物が残留し、これらの中から、di－TMPのみを分離回収する必要があり、di－TMPの含有率も低いことから、工業的に満足できる収率でdi－TMPを回収することが困難である。

特に、TMP製造の蒸留釜残中にTMPの2分子とホルムアルデヒドとの直鎖状ホル

マールであるビストリメチロールプロパン（以下bis－TMPと称す）が含まれており、このbis－TMPとdi－TMPとの分離が困難であり、di－TMPを効率的に生産するためにはbis－TMPの副生量を大幅に削減することが必要である。

[0004] di－TMPを効率的に生産するために、TMPを製造する際のdi－TMP副生量を増加させることが検討されており、反応条件をある特定の条件に設定する方法（特許文献6及び特許文献7）や、反応系に水に溶解しない有機溶剤を添加する方法（特許文献8）が提案されている。

これらの方法におけるdi－TMPの生成量は、NBDを基準とした収率で10モル％程度であり、上記のdi－TMP副生量の増加を実施しない従来のTMP製造方法におけるdi－TMP副生量に比べ2～3倍の副生量に過ぎない。このようにdi－TMPはTMP製造の副生物であるため、必然的にdi－TMP生産量はTMPの生産量に制約され、di－TMPの需要増加に対応できない。

また、反応系に水に溶解しない有機溶剤を添加して抽出する特許文献8に記載の方法では、抽出後の水層、有機層の双方に目的化合物が含まれるので、反応後の後処理が極めて煩雑になるだけでなく、使用した有機溶剤を蒸留回収する必要もあるので、工業的に極めて不利である。

[0005] 一方、di－TMPの合成方法としては、TMPの2分子の脱水縮合によるエーテル結合を生成させる方法（特許文献9）や、2－エチル－2－プロペナール（以下、ECRと称す）とTMPを反応させることによりdi－TMPを合成する方法（特許文献10）があり、これらの方法では、TMPの蒸留釜残からdi－TMPを回収する方法のように前記のdi－TMPの需給増加に対してTMPの生産量に制約されることがない。

[0006] しかしながら、TMPの2分子の脱水縮合によるエーテル結合を生成させる方法では、1分子内に反応に関与しうるアルコール性水酸基を3個有する構造のTMPでは、TMP分子間の反応であるため、必然的に起こる3分子以上のエーテル縮合体の副生が避けられず、これを抑えるためにはTMPの脱水縮合反応の反応率を低く設定する必要があり、それに伴い未反応TMPの蒸留回収が大きな経済的負担となり、工業的に不利である。

特許文献9では、この点を改良するために、3個あるアルコール性水酸基の一部を

低級脂肪酸のエステルとして予め反応させたTMPを原料として用いる方法が記載されているが、その場合に選択的にTMPの1分子中のアルコール性水酸基2個のみを低級脂肪酸のエステルとして反応させることができないので、3分子以上のエーテル縮合体が副生する問題が本質的に解決されない。また、特許文献9の方法では、1個ないし2個のアルコール性水酸基がエステル化されたTMPが生成するので、エステル化されたアルコール性水酸基を有するdi－TMPから、加水分解によりdi－TMPを再生する工程が新たに必要となり、経済的負担が増加し工業的に不利である。

また、特許文献10の方法においては、ECRに対しTMPを大過剰に用いた場合でもECR基準のdi－TMPの収率は70％未満であり、di－TMPの回収のみならず、過剰に使用したTMPを蒸留回収する必要があるので、経済的に不利である。

[0007] 特許文献1:米国特許第3, 097, 245号明細書

特許文献2:特開昭47－30611号公報

特許文献3:特開昭49－133311号公報

特許文献4:特開2002－47231号公報

特許文献5:特開2005－23067号公報

特許文献6:特開昭57－139028号公報

特許文献7:特開昭57－142929号公報

特許文献8:特開平8－157401号公報

特許文献9:特表平6－501470号公報

特許文献10:特開平9－268150号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のように従来のdi－TMPの製造方法において、(A)塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドの反応によって生成するTMPの蒸留釜残からdi－TMPを回収する方法では、(1)di－TMPの含有率が低く、di－TMPはTMP製造の副生物であるため、必然的にその生産量はTMPの生産量に制約されてdi－TMPの需要増加に対応できないこと、(2)bis－TMPとの分離が困難であること

などの課題があり、(B)di－TMPを合成する方法では、di－TMPの収率が低く、未反応TMPの蒸留回収が大きな経済的負担となることなどの課題がある。

本発明の目的は、塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドの反応によって、di－TMPを効率良く、工業的に有利に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] 本発明者らは上記の如き課題を有するdi－TMPの製造方法について鋭意検討を行った結果、塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを反応させる方法において、副生するECRを蒸留により分離し、その蒸留残留液とECRを特定の条件で反応させれば、di－TMPを効率よく製造できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下に示すdi－TMPの製造方法である。

[0010] 1．塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを反応させてトリメチロールプロパンと共にジトリメチロールプロパンを製造する方法であって

(I)塩基触媒(1)の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒド(1)を反応させて、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパンおよび2－エチル－2－プロペナールを含有する反応混合液を得る工程、

(II) 工程Iで得られた反応混合液を蒸留して2－エチル－2－プロペナールを回収する工程および

(III) 工程IIで2－エチル－2－プロペナールを回収した後の蒸留残留液に、回収された2－エチル－2－プロペナールおよびホルムアルデヒド(2)、または更に塩基触媒(2)を添加し、ジトリメチロールプロパンの生成反応を進行させる工程を有し、

原料のノルマルブチルアルデヒド1．0モルに対して、(a)ホルムアルデヒド(1)の供給量が2.0～3.5モル、(b)ホルムアルデヒド(1)とホルムアルデヒド(2)の合計供給量が3．0～4．5モルであり、(c)塩基触媒(1)の供給量が0．5～1．5当量、(d)塩基触媒(1)と塩基触媒(2)の合計供給量が1．0～2．5当量、(e)2－エチル－2－プロペナールの回収量が0．05～0．5モルであることを特徴とするジトリメチロールプロパンの製造方法。

[0011] 2. 工程Iにおける反応温度が45～120℃である上記1のジトリメチロールプロパンの製造方法。

3. 工程IIの蒸留温度が45℃～120℃である上記1又は2のジトリメチロールプロパンの製造方法。

4. 工程IIにおいて、0. 01～20質量倍の水を同伴した2－エチル－2－プロペナールの共沸物として回収する上記1～3のいずれかのジトリメチロールプロパンの製造方法。

5. 工程IIIにおける反応温度が45～120℃である上記1～4のいずれかのジトリメチロールプロパンの製造方法。

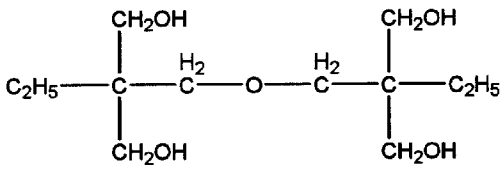
発明の効果

[0012] 本発明によれば、NBDとホルムアルデヒドを反応させてTMPを製造する方法において、反応混合液からECRを蒸留回収し、特定の条件で蒸留残留液と反応させることにより、di－TMP収率が著しく上昇する。また、目的とするdi－TMPの生成量に対して、bis－TMPの副生量を大幅に削減できるので、di－TMPを効率良く製造できる。また、本発明では、di－TMPより低沸点の未反応原料(ホルムアルデヒド等)を蒸留により回収して循環使用することができるので、本発明は工業的に極めて優れた有利な方法である。

発明を実施するための最良の形態

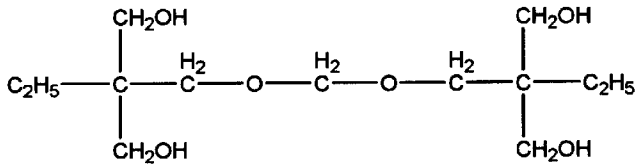
[0013] 本発明の目的製造物であるジトリメチロールプロパン(di－TMP)は次の化学式で表される。

[化1]



[0014] また、高沸点物質として副生するビストリメチロールプロパン(bis－TMP)は次の化学式で表される。

[化2]



[0015] 本発明のdi－TMPの製造方法では、塩基触媒(1)の存在下、NBDとホルムアルデヒド(1)を反応させる工程I、反応混合液からECRを蒸留回収する工程IIおよび、蒸留残留液にECRとホルムアルデヒド(2)、或いは更に塩基触媒(2)を添加し、di－TMPの生成反応を進行させる工程IIIの三つの工程で構成される。

[0016] 本発明のdi－TMPの製造方法で原料に使用されるNBDは、一般的に市販されているNBDをそのまま使用できるが、必要に応じて市販品を蒸留等にて更に精製したものを使用しても良い。

また、他の原料のホルムアルデヒドは、ホルムアルデヒド水溶液でも固形のパラホルムアルデヒドでも良い。ホルムアルデヒド水溶液は、通常、安定剤としてメタノールを数質量%含有するが、必要に応じて蒸留等によってメタノールを分離したものを使用しても良い。ホルムアルデヒドは工程Iと工程IIIで供給され、工程Iで供給のものをホルムアルデヒド(1)、工程IIIで供給のものをホルムアルデヒド(2)とする。

[0017] 塩基触媒には無機塩基と有機塩基の両方が使用できる。無機塩基としては、アルカリ金属或いはアルカリ土類金属の水酸化物および炭酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等が挙げられる。これらの中でアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の炭酸塩および／または炭酸水素塩が好ましく、アルカリ金属の炭酸塩を主成分とする塩基触媒が特に好ましい。工業的にはナトリウム塩が一般的である。

また、有機塩基として、脂肪族アミン化合物、特に第3級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等を用いることができる。

[0018] 塩基触媒もホルムアルデヒドと同様に、工程Iで供給のものを塩基触媒(1)、工程IIIで供給のものを塩基触媒(2)とする。但し、工程IIの蒸留残留液に塩基触媒が含まれるので塩基触媒(2)を供給しない場合もある。

塩基触媒は、前記の無機塩基と有機塩基は単独に使用するだけでなく、複数のもの、例えば、塩基触媒(1)にトリエチルアミン、塩基触媒(2)に水酸化ナトリウムを使用することも、連続的に複数の無機塩基や有機塩基を使用することもできる。

アルカリ金属の炭酸塩を主成分とする塩基触媒の場合、反応で消費されるのは炭酸塩であり、反応で生成した炭酸水素塩は加熱等により炭酸塩となり反応に消費される。この炭酸塩を主成分とする塩基触媒は、一般的に工業薬品として販売されている炭酸塩、または炭酸水素塩との混合物でも良い。また、ギ酸塩を酸化または加水分解して生成する炭酸水素塩を原料として製造される炭酸塩または炭酸水素塩との混合物でも良い。

[0019] ＜工程I＞

工程Iでは、塩基触媒(1)の存在下、NBDとホルムアルデヒドとのアルドール縮合反応と交叉カニツアロ反応によるトリメチロールプロパン(TMP)と、ECRを主に含有する反応混合液が得られる。

[0020] 工程Iにおける反応方法としては、例えば、ホルムアルデヒド(1)水溶液に、NBDと塩基触媒(I)を並行して滴下する方法や、先ずホルムアルデヒド(1)水溶液と塩基触媒(I)とを混合し、これにNBDを一定の速度で滴下する方法等が用いられる。

NBDと塩基触媒(I)を滴下する場合は、それぞれを1～600分かけて滴下することが好ましく、より好ましくは10～360分である。NBDの場合も、同様な時間で滴下する。滴下時間は生産効率の向上のため600分以下とする。

[0021] 工程Iで使用するホルムアルデヒド(1)の量は、NBD1モルに対し、2．0～3．5モルであり、好ましくは2．0～3．0モルである。2．0モル未満では反応がほとんど進行しないだけでなく、原料のNBD同士での副反応やbis－TMPの副生成反応が起こりやすくなる。また、3．5モルを超えると蒸留回収されるECR量が減少し、di－TMPの生成量が減少する。

[0022] 工程Iで使用する塩基触媒(I)の当量はNBD1．0モルに対して0．5～1．5当量である。0．5当量よりも少ないと目的のdi－TMP生成反応がほとんど進行しないだけでなく、原料のNBD同士での副反応等が起こり易くなる。

塩基触媒(I)の使用量は塩基の種類、反応温度や時間などの条件によって異なり、

例えば水酸化ナトリウムのような強い塩基を用いた場合は添加した塩基がすぐに反応するために下限の0．5当量近くが好ましく、多量に使用することは副反応が起るために好ましくない。逆に炭酸ナトリウムのような弱い塩基の場合、反応性が低いために上限の1．5当量近くが好ましい。

[0023] 工程Iの反応温度は、45～120℃が好ましく、より好ましくは60～110℃である。ホルムアルデヒド(1)水溶液にNBDや塩基触媒(1)を添加した後、45～120℃で1～300分間ほど加熱し、反応を更に進行させることもできる。また、この場合、系内を所定の反応温度に保つため、窒素ガス等の不活性ガスで加圧してもよい。

[0024] ＜工程II＞

工程IIは工程Iで得られた反応混合液を蒸留して2－エチル－2－プロペナール(ECR)を回収する工程である。工程Iにおいて反応系内で生成したECRの分離回収は、工程Iの反応と並行させながら反応途中にECRの分離を行うことも、反応終了後にECRの分離を行うこともできる。

ECRの分離回収は、減圧、常圧または加圧条件での蒸留により容易に行うことができる。ECRを全量回収することが好ましいが、反応系内に一部が残存しても良い。

[0025] 工程IIの蒸留温度は45℃～120℃であり、大気圧であれば90～110℃が好ましい。蒸留回収されるECRの量は、原料であるNBDの1．0モルに対し0．05～0．5モルが好ましく、より好ましくは0．06～0．45モル、更に好ましくは0．1～0．35モルである。ECR回収量をこの範囲として次の工程IIIで反応させることにより、di－TMPの生成量が増加し、di－TMPを効率的に製造することができる。

[0026] ECRの蒸留回収において、ECRは水と共沸するため、蒸留の留出液には水を含んでおり、この留出液を静置することにより直ちに油層(ECR含有層)と水層の2層に分離する。この留出ECRに同伴する水は、ECRの質量に対し0．01～20倍が好ましく、より好ましくは0．1～2．0倍である。

通常の工業用ホルムアルデヒド水溶液にはメタノールを含有しており、そのメタノールがECRと共に留出するが、ECRと共に留出する同伴水量をECRの質量に対し0．01倍以上とすることにより、メタノールが水層に溶解するので、メタノールが油層側に残留せず、メタノールとECRが反応して副生物を生成することが無くなる。もちろん原

料にメタノールを含まないホルムアルデヒドやパラホルム等を使用すればこれを回避することができるが、十分な量のECRを回収するには水と共に回収する方が回収効率等の工業的な面などから好ましい。また、工程IIの蒸留の時間が長くなるのを避けるために、ECRと共に留出する同伴水量をECRの質量に対し20倍以下とする。

[0027] 工程IIで得られた留出液には、ECRの他に水、メタノール等の有機成分を含むが、この留出液をそのまま工程IIIで使用することができ、また、必要に応じて、蒸留などで精製した後に工程IIIでのホルムアルデヒドとの反応に使用しても良い。

留出液が油層と水層の2層に分離している場合は、そのまま蒸留残留液に添加しても、攪拌混合などを行って添加しても、2層を単離した後で個別に添加しても良い。また、油層と水層のどちらか一方を先に添加した後に、残りを添加することもできる。

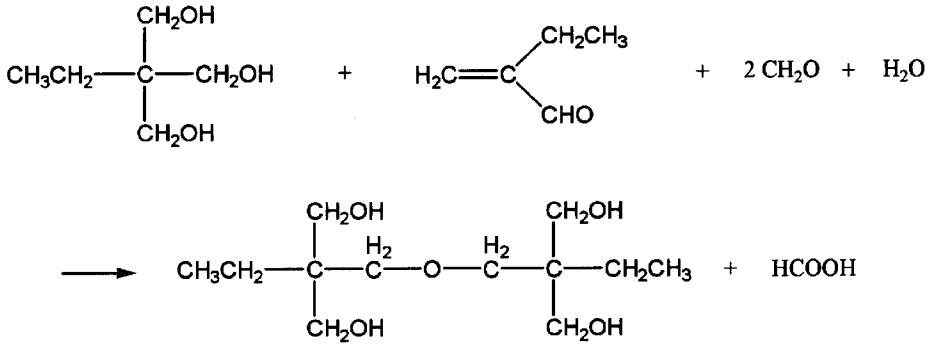
[0028] 蒸留残留液には、工程Iで生成したTMPや高沸点物質と共に、未反応のホルムアルデヒド、原料のホルムアルデヒド水溶液からの水や交叉カニツアロ反応で副生する水などが含有する。該残留液には目的生成物の一つであるTMPが多量に生成しているが、一部、反応が途中までしか進行していない中間生成物もある。この中間生成物をTMPとするために蒸留回収後に、蒸留残留液を45～120℃で1～300分間ほど加熱して反応を完結させることが好ましい。

[0029] ＜工程III＞

工程IIIは、工程IIでECRを回収した後のTMPを含む蒸留残留液に、回収されたECRおよびホルムアルデヒド(2)、または更に塩基触媒(2)を添加し、di－TMPの生成反応を進行させる工程である。

工程IIIではECRと蒸留残留液との反応が行われ、次の反応式によりTMP、ECR及びホルムアルデヒドからdi－TMPが生成する。なお、この反応により蟻酸(HCOOH)が生成するが、この蟻酸は塩基触媒と反応して蟻酸塩となる。

[0030] [化3]



[0031] この際のホルムアルデヒド(2)の供給量としては、原料に使用するNBDから所定の比率で求められたホルムアルデヒド使用量を基準とし、工程Iにおいて添加したホルムアルデヒドの残りの量を使用する。

すなわち、ホルムアルデヒド(2)の供給量は、原料のノルマルブチルアルデヒド1．0モルに対する量として、ホルムアルデヒド(1)とホルムアルデヒド(2)の合計量が3．0～4．5モル、好ましくは3．0～4．0モル、更に好ましくは3．1～3．5モルとなるように供給する。ホルムアルデヒド(1)とホルムアルデヒド(2)の合計量が3．0より小さいとdi－TMP生成量が減少し、また、di－TMP生成反応の理論量以下となるために副生成物も増加する。ホルムアルデヒド(1)とホルムアルデヒド(2)の合計量が4．5モルより大きいと、TMPに対するdi－TMPの生成量が減少し、副生成物のbis－TMP生成量が増加する。

[0032] 塩基触媒(2)についてもホルムアルデヒド(2)と同様であり、原料のノルマルブチルアルデヒド1．0モルに対する量として、塩基触媒(1)と塩基触媒(2)の合計量が1．0～2．5当量、好ましくは1．0～1．5当量となるように工程Iで使用し、残りの塩基を工程IIIで使用する。

例えば、塩基触媒(1)と塩基触媒(2)が2価の塩基(2.0当量)である炭酸ナトリウムや水酸化カルシウムの場合、NBD1．0モルに対し、塩基触媒(1)と塩基触媒(2)の合計量を1．0～2．5当量(0．5～1．25モル)とする。1．0当量未満では未反応の原料が多く残るだけでなく、未反応原料からの副反応が起り易い。また、2．5当量を超えると過剰な塩基を中和するために多量の酸が必要となる。

工程IIでECRを回収した後の残留液に、蒸留回収したECRとホルムアルデヒド(2)、或いは更に塩基触媒(2)を滴下する方法では、それぞれの滴下を順番に、または

、同時並行滴下などで、各々1～300分かけて連続的に滴下して反応させることが好ましく、同時並行滴下の場合は何れかが先に滴下終了となっても良い。

[0033] 工程IIIの反応における反応温度は、使用する塩基の種類にもよるが、45～120℃が好ましく、より好ましくは60～120℃である。特に炭酸塩を塩基触媒に用いた場合は、反応にて生成した炭酸水素塩から炭酸塩への反応が十分に進行する温度を保つ必要があり、この温度は60～120℃が好ましく、より好ましくは80～120℃である。この反応においても、系内を所定の反応温度に保つため、窒素ガス等の不活性ガスで加圧しても良い。

[0034] 工程IIでECRを回収した後の蒸留残留液に、蒸留回収したECRと塩ホルムアルデヒド(2)、或いは更に塩基触媒(2)の添加が終了した時点で、原料であるECRが完全に消費されていない場合は、更に加熱して反応を完結させることが好ましい。この場合の反応温度は使用する塩基の種類にもよるが、45～120℃が好ましく、より好ましくは60～120℃である。特に、塩基触媒(2)に炭酸塩を用いた場合は、反応にて生成した炭酸水素塩から炭酸塩への反応が十分に進行する温度を保つ必要があり、この温度を60～120℃とすることが好ましく、より好ましくは80～120℃である。この反応においても系内を所定の反応温度に保つため、窒素ガス等の不活性ガスで加圧しても良い。この加熱による反応完結に必要な時間は、1～180分が好ましく、より好ましくは30～120分である。反応液が着色するのを避けるために、加熱時間を180分以下とする。

[0035] 本発明において、工程I及び工程IIIの反応を、別個の反応器で、それぞれ同一、または異なる反応条件にて反応を行なっても、また、同一反応器内で逐次的に行なってもよい。例えば、別個の反応器を用いる例として、工程Iの反応には塩基触媒(1)にトリエチルアミンを用い、その後の工程IIIの反応には塩基触媒(2)に水酸化ナトリウムを用いる場合などが挙げられる。

[0036] ＜di-TMPの単離＞

工程IIIで得られた反応液から目的物のdi-TMPの単離精製は、背景技術の特許文献2～5などに記載のようなTMP精製で一般的に行われている操作で行うことができ、その方法に特に制限は無い。例えば、反応液を中和した後、原料のホルムア

ルデヒドを蒸留回収し、抽出を行った後、蒸留や晶析にて回収・精製する方法がある。

本発明の工程I～IIIおよびdi-TMP単離の全ての反応や操作は、それぞれの反応や操作毎に専用に設けられた装置にて行っても、またこれらの反応、操作に対応できる一つまたは複数の装置にて行っても良い。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例における原料には市販の試薬等を用いた。NBDはAldrich社製試薬特級品、ホルムアルデヒド水溶液は三菱ガス化学(株)製の工業用40質量%ホルムアルデヒド水溶液(メタノール含有量3質量%)、炭酸ナトリウムは和光純薬(株)特級品を使用した。

また、分析はガスクロマトグラフィー(GC)を用い、サンプルおよび内部標準試料をアセトン溶媒で希釈して行った。

[ガスクロマトグラフィー分析条件]

装置: HP-5890(アジレント・テクノロジー株式会社製)

使用カラム: DB-1(アジレント・テクノロジー株式会社製)

分析条件: Injection Temp 250℃、

Detector Temp 250℃

カラム温度:60℃、6分保持→7℃/分で250℃まで昇温→250℃、20分保持

検出器: 水素炎イオン化検出器(FID)

[0038] 実施例1(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)=1:2.8:0.6)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液208.7g(ホルムアルデヒドとして2.8モル、全ホルムアルデヒド使用量の82%)を仕込み、72℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートから、NBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0.53モル=1.06当量)全量を25分で添加し、さらに80℃で2分間、加熱し

て反応混合液を得た。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を100℃に加熱して30分蒸留し、ECRを回収した。蒸留回収した液は油層が22ml(ECR:0.16モル)、水層が9mlであり、ECRに対する同伴水量は0.5質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び18質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液103g(0.62モル、全ホルムアルデヒド使用量の18%)を96℃で、それぞれ、48分、90分で添加した。滴下終了後、更に100℃で60分間、加熱してdi－TMPの生成反応を進行させた。

得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが90.5g、di－TMPが18.8g、bis－TMPが2.8g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、67.5%、15.0%、2.0%であった。

[0039] 実施例2(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2.6:0.6)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液194g(ホルムアルデヒドとして2.6モル、全ホルムアルデヒド使用量の81%)を仕込み、74℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら、NBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0.53モル＝1.06当量)全量を、滴下ロート2つで、25分で添加した。さらに80℃で3分間、加熱して反応混合液を得た。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を100℃に加熱して30分蒸留し、ECRを回収した。蒸留回収した留出液は油層が26ml(ECR:0.19モル)、水層が5mlであり、ECRに対する同伴水量は0.2質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び18質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液103g(ホルムアルデヒドとして0.62モル、全ホルムアルデヒド使用量の19%)を、滴下ロート2つで、92℃に反応混合液の温度を保持しながら、それぞれ、48分、80分で反応混合液に添加した。滴下終了後、更に100℃で80分間加熱してdi－TMPの生成反応を進行させた。

得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが86g、di－TMPが22g、bis－T

MPが2g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、64．3%、17．5%、1．4%であった。

[0040] 実施例3(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．4:0．8)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液179g(ホルムアルデヒドとして2．4モル、全ホルムアルデヒド使用量の75%)を仕込み、73℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートから、NBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0．53モル＝1．06当量)全量を、25分で添加した。さらに84℃で3分間加熱してdi－TMPの生成反応を進行させた。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を100℃に加熱して30分蒸留し、ECRを回収した。蒸留回収した液は油層が32ml(ECR:0．24モル)、水層が6mlであり、ECRに対する同伴水量は0．2質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び21質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液118g(0．82モル、全ホルムアルデヒド使用量の25%)を94℃で、それぞれ、60分、110分で添加した。滴下終了後更に99℃で60分間、加熱した。

得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが79．0g、di－TMPが23．3g、bis－TMPが2.2g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、58．9%、18．6%、1．6%であった。

[0041] 実施例4(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．6:0．6)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液194g(ホルムアルデヒドとして2．6モル、全ホルムアルデヒド使用量の81%)を仕込み、72℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液251g(0．50モル＝1．0当量)全量を25分で添加した。さらに85℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を100℃に加熱して30分蒸留し、ECRを回収

した。回収した液は油層が23ml(ECR:0．17モル)、水層が7mlであり、ECRに対する同伴水量は0．38質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び24質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液76g(0．62モル、全ホルムアルデヒド使用量の19%)を90℃で、それぞれ、88分、90分で添加した。滴下終了後更に98℃で90分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが80．2g、di－TMPが17．6g、bis－TMPが2.3g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、59．8%、14．1%、1．6%であった。

[0042] 実施例5(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:3．5:0．5)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液262．8g(ホルムアルデヒドとして3．5モル、全ホルムアルデヒド使用量の87．5%)を仕込み、74℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0．53モル＝1．06当量)全量を25分で添加した。さらに85℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を100℃に加熱して30分蒸留し、ECRを回収した。回収した液は油層が14ml(ECR:0．12モル)、水層が5mlであり、ECRに対する同伴水量は0．50質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び39質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液76g(0．5モル、全ホルムアルデヒド使用量の12．5%)を100℃で、それぞれ、33分、90分で添加した。滴下終了後更に100℃で45分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが99．3g、di－TMPが10．0g、bis－TMPが4．7g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、74．2%、8．0%、3．4%であった。

[0043] 実施例6(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:3．0:1．0)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、

40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液225g(ホルムアルデヒドとして3．0モル、全ホルムアルデヒド使用量の75%)を仕込み、73℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0．53モル＝1．06当量)全量を25分で添加した。さらに85℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を98℃に加熱して20分蒸留し、ECRを回収した。回収した液は油層が18ml(ECR:0．16モル)、水層が8mlであり、ECRに対する同伴水量は0．53質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び40質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液74．8g(1．0モル、全ホルムアルデヒド使用量の25%)を98℃で、それぞれ、45分、90分で添加した。滴下終了後更に101℃で60分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが94．6g、di－TMPが15．0g、bis－TMPが4．7g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、70．6%、12．0%、3．3%であった。

[0044] 実施例7(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．6:1．4)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液195g(ホルムアルデヒドとして2．6モル、全ホルムアルデヒド使用量の65%)を仕込み、74℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液264．5g(0．53モル＝1．06当量)全量を25分で添加した。更に79℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を98℃に加熱して26分蒸留し、ECRを回収した。回収した液は油層が25ml(ECR:0．23モル)、水層が5mlであり、ECRに対する同伴水量は0．53質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び40質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液100．5g(1．4モル、全ホルムアルデヒド使用量の35%)を92℃で、それぞれ、55分、83分で添加した。滴下終了後更に100℃で90分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが85．9g、di－TMPが18．8g、bis－TMPが4．6g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、64．

1%、15.0%、3.3%であった。

[0045] 実施例8(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)=1:2.4:0.8)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液179g(ホルムアルデヒドとして2.4モル、全ホルムアルデヒド使用量の75%)を仕込み、73℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートから、NBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液184g(0.37モル=0.74当量)全量を、25分で添加した。さらに84℃で3分間、加熱した。

工程II:加熱後、ECRを99℃、30分で蒸留回収した。蒸留回収した液は油層が33ml(ECR:0.25モル)、水層が6mlであり、ECRに対する同伴水量は0.2質量倍であった。

工程III:得られた留出液及び21質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液118g(0.82モル、全ホルムアルデヒド使用量の25%)および20%水酸化ナトリウム水溶液64.0g(0・32モル=0.32当量)を94℃で、それぞれ、60分、110分、90分で添加した。滴下終了後更に99℃で60分間、加熱した。

得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが80.9g、di−TMPが45.0g、bis−TMPが2.2g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、60.4%、18.0%、1.6%であった。

[0046] 比較例1(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)=1:4.0:0)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液300.3g(ホルムアルデヒドとして4.0モル、全ホルムアルデヒド使用量の100%)を仕込み、73℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0.53モル=1.06当量)全量を25分で添加した。さらに85℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を98℃に加熱して20分蒸留し、ECRを回収し

た。回収した液は油層が11ml(ECR:0．11モル)、水層が3mlであり、ECRに対する同伴水量は0．34質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液を92℃で、20分で添加した。滴下終了後更に100℃で60分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが102．5g、di－TMPが6．9g、bis－TMPが5．3g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、76．5%、4．4%、3．8%であった。

[0047] 比較例2(従来の製造方法、ECRの回収なし、ホルムアルデヒドと塩基の一括添加)

還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、32質量%ホルムアルデヒド水溶液297g(ホルムアルデヒドとして3．2モル)全量を仕込み、73℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液264g(0．53モル＝1．06当量)全量を、それぞれ、184分、25分で添加した。添加後89℃で180分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが90．8g、di－TMPが3．9g、bis－TMPが2.2g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、67．7%、3．1%、1．6%であった。

[0048] 比較例3(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．0:0．2)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、31質量%ホルムアルデヒド(1)水溶液195g(ホルムアルデヒドとして2．0モル、全ホルムアルデヒド使用量の91%)を仕込み、74℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量%炭酸ナトリウム水溶液263g(0．53モル＝1．06当量)全量を25分で添加した。さらに82℃で3分間加熱した。

工程II:工程Iで得られた反応混合液を98℃に加熱して35分蒸留し、ECRを回収した。回収した液は油層が42ml(ECR:0．41モル)、水層が6mlであり、ECRに対する同伴水量は0．17質量倍であった。

工程III:工程IIの蒸留残留液に、工程IIで得られたECRの留出液及び8質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液76g(0．2モル、全ホルムアルデヒド使用量の9%)を82℃で、それぞれ、47分、102分で添加した。滴下終了後更に84℃で62分間加熱した(

還流状態)。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが59．8g、di－TMPが5．5g、bis－TMPが0・34g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、44．6％、4．4％、0．2％であった。

[0049] 比較例4(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．6:0．6)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量％ホルムアルデヒド(1)水溶液194g(ホルムアルデヒドとして2．6モル、全ホルムアルデヒド使用量の81％)を仕込み、72℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量％炭酸ナトリウム水溶液251g(0．50モル＝1．0当量)全量を25分で添加した。さらに85℃で3分間加熱した。

工程II: 2－エチル－2－プロペナールの蒸留回収を行わずに次の段階に進んだ。

工程III:24質量％ホルムアルデヒド(2)水溶液76g(0．62モル、全ホルムアルデヒド使用量の19％)を86℃で、90分で添加した。滴下終了後更に88℃で90分間、還流加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが89．4g、di－TMPが9．8g、bis－TMPが5．6g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、66．7％、3．9％、2．0％であった。

[0050] 比較例5(使用原料モル比;NBD:ホルムアルデヒド(1):ホルムアルデヒド(2)＝1:2．6:0．6)

工程I:還流冷却器、温度計、滴下ロート2つを備えた1000mlの4つ口フラスコに、40質量％ホルムアルデヒド(1)水溶液194g(ホルムアルデヒドとして2．6モル、全ホルムアルデヒド使用量の81％)を仕込み、40℃まで加熱した。その後、徐々に加熱しながら滴下ロートからNBD72g(1.0モル)及び21質量％水酸化ナトリウム水溶液142．8g(0．75モル＝0．75当量)全量を25分で添加した。さらに40℃で3分間加熱した。

工程II:加熱後、ECRを98℃、20分で蒸留回収した。回収した液は油層が1．2ml(ECR:0．01モル)、水層が10mlであり、ECRに対する同伴水量は10質量倍であった。

工程III:24質量%ホルムアルデヒド(2)水溶液76g(0.62モル、全ホルムアルデヒド使用量の19%)および21質量%水酸化ナトリウム水溶液47.6g(0.25モル=0.25当量)を50℃で、90分で添加した。滴下終了後更に80℃で90分間、加熱した。得られた反応混合液のGC分析の結果、TMPが111g、di-TMPが13.1g、bis-TMPが5.9g生成しており、原料のNBD基準での収率は、それぞれ、82.5%、5.3%、2.1%であった。

[0051] 以上の実施例および比較例の主な操作条件および収率を第1表および第2表に示す。第1表と第2表の比較により実施例ではdi-TMPの収率が著しく向上しており、効率よく製造できることが分かる。特に原料のNBD1.0モルに対するホルムアルデヒド(1)およびホルムアルデヒド(2)の供給量を調整することにより、bis-TMPの副生量を大幅に削減することができ、目的とするdi-TMPを更に効率よく有利に製造できることが分かる。

[0052] [表1]

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
NBD1.0モルに対する量								
工程I:ホルモアルデヒド(1):モル	2.8	2.6	2.4	2.6	3.5	3.0	2.6	2.4
塩基触媒(1):当量	1.06	1.06	1.06	1.00	1.06	1.06	1.06	0.74
工程II:ECR:モル	0.16	0.19	0.24	0.17	0.12	0.16	0.23	0.25
工程III:ホルモアルデヒド(2):モル	0.62	0.62	0.82	0.62	0.5	1.0	1.4	0.82
塩基触媒(2):当量								0.32
ホルモアルデヒド(1)+(2):モル	3.42	3.22	3.22	3.22	4.00	4.00	4.00	3.22
塩基触媒(1)+(2):当量	1.06	1.06	1.06	1.00	1.06	1.06	1.06	1.06
温度(℃)								
工程I(滴下／加熱)	72/80	74/80	73/84	72/85	74/85	73/85	74/79	73/84
工程II(蒸留)	100	100	99	98	98	98	98	99
工程III(滴下／加熱)	96/100	92/100	94/99	90/98	100/100	98/101	92/100	94/99
ECR同伴水量(ECRに対する質量倍)	0.5	0.2	0.2	0.38	0.5	0.53	0.26	0.2
収率(NBD基準:モル%)								
TMP	67.5	64.3	58.9	59.8	74.2	70.6	64.1	60.4
di-TMP	15.0	17.5	18.6	14.1	8.0	12.0	15.0	18.0
bis-TMP	2.0	0.8	1.6	1.6	3.4	3.3	3.3	1.6

[0053] [表2]

第2表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
NBD1.0モルに対する量					
工程I:ホルモアルデヒド(1):モル	4.0	3.2	2.0	2.6	2.6
塩基触媒(1):当量	1.06	1.06	1.06	1.00	0.75
工程II:ECR:モル	0.11		0.41		0.01
工程III:ホルモアルデヒド(2):モル			0.2	0.62	0.62
塩基触媒(2):当量					0.25
ホルモアルデヒド(1)+(2):モル	4.0	3.2	2.2	3.22	3.22
塩基触媒(1)+(2):当量	1.06	1.06	1.06	1.00	1.00
温度(℃)					
工程I(滴下/加熱)	73/85	73/85	74/82	72/85	40/40
工程II(蒸留)	98		98		98
工程III(滴下/加熱)	92/100		82/84	86/90	50/80
ECR同伴水量(ECRに対する質量倍)	0.34		0.17		10
収率(NBD基準:モル%)					
TMP	76.5	67.7	44.6	66.7	82.5
di-TMP	4.4	3.1	4.4	3.9	5.3
bis-TMP	3.8	1.6	0.2	2.0	2.1

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを反応させる方法において、生成するECRを蒸留により分離し、TMPを含む蒸留残留液とECRを特定の条件で反応させることにより、di－TMPの収率が著しく上昇し、また、目的とするdi－TMPの生成量に対して、bis－TMPの副生量を大幅に削減できるので、di－TMPを効率良く、工業的に有利に製造することができる。

di－TMPはポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられる。

請求の範囲

[1] 塩基触媒の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを反応させてトリメチロールプロパンと共にジトリメチロールプロパンを製造する方法であって

(I)塩基触媒(1)の存在下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒド(1)を反応させて、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパンおよび2－エチル－2－プロペナールを含有する反応混合液を得る工程、

(II) 工程Iで得られた反応混合液を蒸留して2－エチル－2－プロペナールを回収する工程および

(III) 工程IIで2－エチル－2－プロペナールを回収した後の蒸留残留液に、回収された2－エチル－2－プロペナールおよびホルムアルデヒド(2)、または更に塩基触媒(2)を添加し、ジトリメチロールプロパンの生成反応を進行させる工程を有し、

原料のノルマルブチルアルデヒド1．0モルに対して、(a)ホルムアルデヒド(1)の供給量が2.0～3.5モル、(b)ホルムアルデヒド(1)とホルムアルデヒド(2)の合計供給量が3．0～4．5モルであり、(c)塩基触媒(1)の供給量が0．5～1．5当量、(d)塩基触媒(1)と塩基触媒(2)の合計供給量が1．0～2．5当量、(e)2－エチル－2－プロペナールの回収量が0．05～0．5モルであることを特徴とするジトリメチロールプロパンの製造方法。

[2] 工程Iにおける反応温度が45～120℃である請求項1に記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

[3] 工程IIの蒸留温度が45℃～120℃である請求項1または2に記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

[4] 工程IIにおいて、0．01～20質量倍の水を同伴した2－エチル－2－プロペナールの共沸物として回収する請求項1～3のいずれかに記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

[5] 工程IIIにおける反応温度が45～120℃である請求項1～4のいずれかに記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C41/06(2006.01)i, *C07C29/38*(2006.01)i, *C07C31/22*(2006.01)i, *C07C43/13*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C41/06, C07C29/38, C07C31/22, C07C43/13, C07B61/00

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), CASREACT(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 57-11934 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 21 January, 1982 (21.01.82), (Family: none)	1-5
A	JP 57-139028 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 27 August, 1982 (27.08.82), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-267904 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 September, 2003 (25.09.03), (Family: none)	1-5

☒ 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
27 November, 2008 (27.11.08)	09 December, 2008 (09.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-268150 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 October, 1997 (14.10.97), & US 5840994 A & EP 799815 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６８８６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C41/06(2006.01)i, C07C29/38(2006.01)i, C07C31/22(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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.　C07C41/06, C07C29/38, C07C31/22, C07C43/13, C07B61/00

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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）

CAplus(STN), CASREACT(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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 57-11934 A (広栄化学工業株式会社) 1982.01.21, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 57-139028 A (広栄化学工業株式会社) 1982.08.27, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-267904 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003.09.25, (ファミリーなし)	1-5

☑　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 ２７．１１．２００８	国際調査報告の発送日 ０９．１２．２００８
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　９５４６ 松本　直子 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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 9-268150 A（三菱瓦斯化学株式会社）1997.10.14, & US 5840994 A & EP 799815 A1	1-5