

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/099110 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 29/80**, 31/20, C08G 65/34 // C07C 29/88, C07B 61/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006422
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)
- (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2003-130643 2003 年 5 月 8 日 (08.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大越 徹 (OKOSHI,Toru) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究 センター内 Kanagawa (JP). 藤田 直子 (FUJITA,Naoko) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究 センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI,Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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
- 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: METHOD FOR PRODUCING 1,3-PROPANE DIOL

(54) 発明の名称: 1,3-プロパンジオールの製造方法

(57) Abstract: A method for producing 1,3-propane diol, characterized in that it comprises subjecting a crude 1,3-propane diol having a purity of 95 wt % or higher to a heating treatment in the presence of a base, and then distilling the resulting product for purification, to thereby provide a purified 1,3-propane diol as a distillate. The method provides a method for purification of 1,3-propane diol, which produces an 1,3-propane diol product being used for providing a polytrimethylene glycol exhibiting reduced discoloration.

(57) 要約: 本発明の課題は、着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与える 1,3-プロパンジオールの精製方法を提供することである。本発明は、純度 95 重量% 以上の粗 1,3-プロパンジオールを塩基の存在下に加熱処理したのち、蒸留して精製 1,3-プロパンジオールを留出させることを特徴とする 1,3-プロパンジオールの製造方法に関する。

WO 2004/099110 A1

明 細 書

1, 3-プロパンジオールの製造方法

<技術分野>

本発明は、1, 3-プロパンジオールの製造方法に関するものである。詳しくは、1, 3-プロパンジオールを脱水縮合反応させてポリマーとした際に、ハーゼン色数の小さいポリトリメチレンエーテルグリコールを与えることのできる1, 3-プロパンジオールの製造方法に関するものである。

<背景技術>

1, 3-プロパンジオールの重要な用途の一つはポリトリメチレンエーテルグリコールの製造である。しかしながら、工業的に入手し得る1, 3-プロパンジオールは、着色したポリトリメチレンエーテルグリコールを与えることが多い。したがって1, 3-プロパンジオールを精製して、着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを得ることを可能にする方法が種々提案されている。

例えば、1, 3-プロパンジオールを酸水溶液中で処理したのち、この酸水溶液に塩基を添加して水溶液を塩基性として蒸留する方法が提案されている（特許文献1）。しかしながら、この方法は水溶液として精製を行うため、処理量が増加して処理装置が大型化するという問題に加えて、水と1, 3-プロパンジオールとを蒸留分離するので大量のエネルギーを消費するという問題がある。

また、1, 3-プロパンジオールを酸触媒の存在下に加熱処理したのち、蒸留する方法が記載されている（特許文献2）。この方法では酸触媒としてパーフルオロスルホン酸基を有する樹脂を用いるが、これは高価である。また、処理温度が高いと1, 3-プロパンジオールが脱水縮合してオリゴマーを生成してしまい、蒸留により回収し得る1, 3-プロパンジオールの収率が低下するという問題もある。

さらに、発酵法により製造した1, 3-プロパンジオールを含有する発酵液に

塩基を添加してpHを7以上とし、これを加熱濃縮してから蒸留や濾過などの方法により発酵液から1,3-プロパンジオールを分離する方法が開示されている。

(特許文献3)

しかしながら、この方法に於いては、以下に述べる問題があることが本発明者らにより明らかになった。すなわち、加熱温度が低いと粗1,3-プロパンジオール中の不純物が充分除去されずに精製効果が充分なく、加熱温度が高すぎると、粗1,3-プロパンジオール中で分解反応が進行し、蒸留された1,3-プロパンジオール中に分解反応により生じた不純物が混入してしまう。また、原料である1,3-プロパンジオールとして、着色の大きいものを用いて塩基存在下で蒸留した場合には、蒸留された1,3-プロパンジオール中の不純物を充分除くことができない。

これらいずれの場合にも、蒸留1,3-プロパンジオールを用いて、脱水縮合反応によりポリトリメチレンエーテルグリコールを製造した場合に、着色してしまうという問題がある。

[特許文献1]

米国特許第5527973号明細書

[特許文献2]

米国特許第6235948 B1号明細書

[特許文献3]

米国特許第6361983 B1号明細書

<発明の開示>

従って、本発明は、粗1,3-プロパンジオールから、脱水縮合反応により着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与える、精製1,3-プロパンジオールを効率よく安全に取得することのできる方法を提供しようとするものである。

本発明者らは、化学合成法により製造した比較的純度の高い1,3-プロパンジオールについてガスクロマトグラフィーにより分析を行っても不純物のピーク

がごく少量しか検出されないにも関わらず、これを脱水縮合反応してポリマーを製造すると黄色に着色してしまうことに着目して、主として比較的純度の高い粗 1, 3-プロパンジオールを更に精製し、ポリマーとしたときの着色を抑制することのできる 1, 3-プロパンジオールを得る方法につき検討を行い、これらの課題を解決する方法を見いだした。

さらに、塩基存在下の 1, 3-プロパンジオールの蒸留において、蒸留釜中の溶液の熱安定性を考慮して操作範囲を限定することにより、安全に蒸留操作をおこなうことができ、また、着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与える 1, 3-プロパンジオールを得ることができることを見いだし、本発明を完成した。

即ち本発明の第 1 の要旨は、純度 95 重量%以上の粗 1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に加熱処理したのち、蒸留して精製 1, 3-プロパンジオールを留出させることを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造方法、に存する。

本発明の第 2 の要旨は、粗 1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に 110℃以上 200℃以下の温度で加熱処理したのち、蒸留して精製 1, 3-プロパンジオールを留出させることを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造方法、に存する。

本発明の第 3 の要旨は、粗 1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に蒸留して精製 1, 3-プロパンジオールを留出させるにあたり、蒸留を下記式 (1) を満たす条件にて行うことを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造方法、に存する。

$$T \leq 200 - C \quad (1)$$

(式 (1) 中、T は蒸留温度 (℃)、C は塩基濃度 (mol %) を表す。)

本発明の第 4 の要旨は、上記製造方法で得られた精製 1, 3-プロパンジオールを、酸触媒の存在下に脱水縮合反応させることを特徴とするポリトリメチレン

エーテルグリコールの製造方法、に存する。

本発明の方法によれば、脱水縮合反応により着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与えることのできる1, 3-プロパンジオールを製造することができる。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明につき、詳細に説明する。

<粗1, 3-プロパンジオール>

本発明では、脱水縮合させたときに着色したポリトリメチレンエーテルグリコールを与える粗1, 3-プロパンジオールを精製処理に供する。

通常は後記する標準重合条件で重合させたときに、米国公衆衛生協会（A P H A）の規格に規定されているハーゼン色数が500以上のポリトリメチレンエーテルグリコールを与える、粗1, 3-プロパンジオールを精製処理に供する。

このような粗1, 3-プロパンジオールとしては、エチレンオキサイドをヒドロホルミル化したのち水素化する方法により製造されたものや、アクロレインを酸触媒存在下に水和したのち水素化する方法により製造されたものが挙げられる。このような粗1, 3-プロパンジオールは、通常はアルデヒドやケトン等のカルボニル化合物や、これらのカルボニル化合物のアセタールないしケタール化合物を400 p p m程度含有している。また発酵法により製造された1, 3-プロパンジオールは、比較的着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与えるが、発酵法の1, 3-プロパンジオールでも保存中に品質が劣化して着色したポリトリメチレンエーテルグリコールを与えるようになったものは、本発明方法の処理対象となる。

粗1, 3-プロパンジオールは、後記する蒸留での負荷を軽減するため、水や有機溶媒など1, 3-プロパンジオールよりも低沸点のものの含有量の少ないものが好ましい。

通常は1, 3-プロパンジオールの含有量が95重量%以上の粗1, 3-プロパンジオールを精製処理に供する。

精製処理に用いる1, 3-プロパンジオールは、着色の少ないもの、通常APHA100以下、好ましくは60以下、より好ましくは30以下のものを用いることが好ましい。

本発明では粗1, 3-プロパンジオールをまず塩基の存在下に加熱する。粗1, 3-プロパンジオール中の不純物は通常は微量なので、この加熱により不純物に如何なる変化が生ずるかを、加熱処理の前後の1, 3-プロパンジオールの分析により確認するのは困難である。しかしながら周知のように、カルボニル化合物を塩基の存在下に加熱するとアルドール縮合を起こしてより分子量の大きな化合物に変化する。本発明においても、粗1, 3-プロパンジオール中に微量に存在していて、蒸留では1, 3-プロパンジオールと分離することが困難な不純物が、塩基存在下での加熱によりアルドール縮合して、蒸留分離が可能な分子量の大きい化合物に変化するものと考えられる。

<塩基>

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；

水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物；

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩や炭酸水素塩；

塩基性炭酸マグネシウム等の塩基性炭酸塩；

炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属等の炭酸塩； ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属のアルコキシド；

酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩；

弗化カリウムを担持したアルミナ、弗化カルシウム、ソーダライト等の塩基性ゼオライト；

などを用いることができる。中でも好ましいのは、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ土類金属の水酸化物などであり、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウムが安価である、処理効率がよい、ハンドリングが容易などの点で好ましい。

<加熱処理>

粗 1, 3-プロパンジオールの塩基存在下での加熱処理は、下限が通常は 80℃以上、好ましくは 110℃以上、さらに好ましくは 120℃以上、特に好ましくは 130℃以上、最も好ましくは 140℃以上であり、上限が 200℃以下、好ましくは 190℃以下、さらに好ましくは 180℃以下である。

この温度が低すぎると塩基による処理の効果がでず、1, 3-プロパンジオールに不純物が残留し、着色したポリトリメチレングリコールを与える。また、塩基による処理の効果をだすための長時間の加熱処理時間が必要となる傾向がある。また高すぎると精製された 1, 3-プロパンジオールに着色がみられたり、着色したポリトリメチレングリコールを与える傾向がある。

これは、温度が低すぎる場合には、塩基によるカルボニル化合物の縮合反応が進行し難く、カルボニル化合物が残存してしまったり、カルボニル化合物の縮合反応の十分な進行のためには長時間を要するためと考えられる。また、高すぎる場合には、後述する示差走査熱量計による分析結果から推測されるように、1, 3-プロパンジオールと塩基による分解反応が生じ、蒸留 1, 3-プロパンジオール中に不純物が混入するためと推測している。

圧力は 1, 3-プロパンジオール（沸点 213.5℃）が液相に保持される圧力であればよく、通常は常圧ないしはその近傍で行う。

雰囲気は 1, 3-プロパンジオールが変質しないように窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気であるのが好ましい。所望ならば 1, 3-プロパンジオールよりも低沸点の不純物の脱離を促進するため、加熱処理を減圧下に行ったり、粗 1, 3-プロパンジオール中に不活性ガスを吹き込んでもよい。

処理に要する時間は加熱温度や塩基の共存量などにより異なるが、下限が通常

0.5時間以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは1.5時間以上であり、上限が通常50時間以下、好ましくは20時間以下、より好ましくは5時間以下である。時間が短すぎると、カルボニル化合物のアルドール縮合反応等の目的反応が充分進行せずに、1,3-プロパンジオール中の不純物が残存する。また長すぎると1,3-プロパンジオールの精製にかかる負荷が増大する。

加熱処理は回分方式でも連続方式でも行うことができる。

回分方式の場合に用いる塩基の量は、粗1,3-プロパンジオールに対し下限が通常0.0001重量倍以上、好ましくは0.001重量倍以上であり、上限が通常0.3重量倍以下、好ましくは0.05重量倍以下の塩基を加えて攪拌下に加熱すればよい。

連続方式としては、塩基として不溶性のものを用いる場合には、固定床流通方式およびけん濁床方式のいずれでも行うことができる。けん濁床方式の場合には、けん濁している塩基に対し1時間当たり0.1重量倍以上、好ましくは1重量倍以上、上限が通常 10^5 重量倍以下、好ましくは 10^3 重量倍以下の粗1,3-プロパンジオールをけん濁床に供給すればよい。

固定床流通方式の場合には、塩基に対して1時間当たり0.001重量倍以上、好ましくは0.01重量倍以上、上限が通常 10^5 重量倍以下、好ましくは 10^3 重量倍以下の粗1,3-プロパンジオールを固定床に供給すればよい。

尚、加熱は、好ましくは、精製1,3-プロパンジオールが、後述の標準重合条件で、ハーゼン色数330以下のポリトリメチレンエーテルグリコールを与えるように行われる。

<蒸留>

加熱処理を経た粗1,3-プロパンジオールは蒸留して、留出する精製1,3-プロパンジオールを製品として回収する。1,3-プロパンジオール中のポリトリメチレンエーテルグリコールを着色させる不純物は、加熱処理により1,3-プロパンジオールと容易に蒸留分離可能な化合物に変化しているので、蒸留は簡単な蒸留装置で行うことができる。蒸留時の温度の上限は、通常、加熱処理温

度以下、好ましくは 190°C 以下、さらに好ましくは 150°C 以下である。また下限は通常 40°C 以上、好ましくは 60°C 以上である。蒸留温度が高すぎると粗 1, 3-プロパンジオール中での分解反応がおき、蒸留成分に分解反応由来の不純物が混入し、ポリトリメチレンエーテルグリコールを着色させる結果となる傾向があり、また低すぎると、1, 3-プロパンジオールを蒸留するための減圧度を上昇させるための負荷が大きくなる。なお、蒸留の際には塩基を部分中和してからおこなってもよいし、全部中和をしてから蒸留をおこなってもよい。

また、蒸留においてはその軽沸留分を除去すると、不純物として含有される 2-ヒドロキシルエチル-1, 3-ジオキサンの混入量を減少させることができるので好ましい（後述する参考例 1 参照）。

本発明においては、除去すべき軽沸留分の量とは、全留出分に対して 1 重量%以下、好ましくは 4 重量%以下、より好ましくは 10 重量%以下の 1, 3-プロパンジオールである。

また、蒸留の際には、蒸留温度と塩基の濃縮率を特定の範囲内に制限することにより、蒸留釜中に残る溶液の熱安定性を向上させることができ、安全に蒸留をおこなうことができる。

蒸留釜中に残留する溶液（釜残液）の熱安定性は、一般には示差走査熱量計（DSC）により情報をえることができ、発熱開始温度、発熱量、発熱ピーク間の温度差等により危険性が判断される。

発熱ピークの大きさとして、 100 J/g の発熱量がひとつの危険性の目安と考えられるので、釜残液の DSC における累積発熱量が 100 J/g 以下となる温度範囲での蒸留が好ましい。しかし、高温側に隣接する発熱ピークがあり、そのピークの発熱開始温度との温度差が近接してしている場合には、低温領域における発熱により温度が上昇し、高温側の発熱開始温度に到達し、高温側の発熱が誘起されて、より危険度が高くなるため、より低い発熱量例えば、累積発熱量が 50 J/g 以下となるような温度範囲での蒸留操作をおこなうことがより好ましい。

本発明に用いられる蒸留の際の操作条件は、下記式（1）を満たす範囲にて行

うことが好ましい。

$$T \leq 200 - C \quad (1)$$

式(1)中、Tは蒸留温度(°C)、Cは塩基濃度(mol%)を表す。
より好ましくは、下記式(2)を満たす範囲にて行う。

$$T \leq 180 - 0.8 \times C \quad (2)$$

ここで蒸留温度とは、蒸留釜中の溶液の温度とする。また、ここでいう塩基濃度とは、蒸留釜の溶液中の塩基のカチオン成分の濃度(mol%)で表す。弱酸強塩基の塩を用いる場合には強塩基のカチオン成分の濃度で表す(例えば、 K_2CO_3 の場合、全 K^+ の濃度を表す)。塩基での加熱処理後に、塩基が中和された場合には、強酸により中和された場合には、中和された分は除いたカチオン成分の濃度で表し、弱酸により中和された場合には、全カチオン成分の濃度で表す。また、蒸留釜中の溶液がスラリーの場合には、蒸留釜の1,3-プロパンジオール溶液中に溶解している塩基の濃度で表す。

これより高い温度範囲、塩基濃度範囲では、DSC分析において大きい発熱が認められ、蒸留釜中の溶液に分解反応等の副反応が起きやすい。

DSC分析におけるこの発熱反応の原因について、濃縮された塩基含有1,3-プロパンジオール溶液と、同じ濃度の1,3-プロパンジオール、塩基を混合したものを比較したところ、ほぼ同様な発熱挙動を示すことから、主に1,3-プロパンジオールと塩基の作用により引き起こされるものであると推定している。

上記に示した操作条件より温度及び塩基濃度の高い範囲で塩基存在下の蒸留を行った場合、蒸留釜中の溶液の熱安定性が悪くなり、蒸留温度がコントロールできなくなり暴走する危険性が高い。また、蒸留釜中の溶液が熱分解をおこし、不純物が蒸留成分に混入し、場合によっては着色した1,3-プロパンジオールを与えることもある。また、このような操作範囲で蒸留された1,3-プロパンジオールを原料にした場合には着色したポリトリメチレングリコールとなる傾向が

ある。

このように、上述した操作範囲で1, 3-プロパンジオールを蒸留すれば、安全に操作できるだけでなく、蒸留釜中の分解反応を抑制することが可能となり、不純物の少ない1, 3-プロパンジオールを得、着色の少ないポリトリメチレングリコールを得ることができる。

<精製1, 3-プロパンジオール>

本発明方法により得られた精製1, 3-プロパンジオールは、精製前の粗1, 3-プロパンジオールを原料とする場合よりも、著しく着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与える。具体的な着色の程度は精製に供する粗1, 3-プロパンジオールや精製条件の選択、更には重合条件の選択等により異なるが、下記の標準重合条件で重合させたときにハーゼン色数が330以下、更には200以下の粗ポリトリメチレンエーテルグリコール若しくは精製ポリトリメチレンエーテルグリコールを容易に得ることができる。なお、重合後、精製操作を用いた場合、粗ポリトリメチレンエーテルグリコール及び精製ポリトリメチレンエーテルグリコール間でのハーゼン色数は殆ど変わらない。

本明細書において標準重合条件によるポリトリメチレンエーテルグリコールの製造とは次の方法を意味する。

標準重合条件：

蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた100ml四つ口フラスコに、窒素を100Nm³/分で供給しながら、1, 3-プロパンジオール50.0gを仕込む。攪拌しながら、これに95重量%濃硫酸0.697gをゆつくりと添加する。フラスコをオイルバスに入れ155℃に加熱する。約30分で昇温し、液温を155℃±2℃に調節して9時間保持して反応させたのち室温に放置して冷却する。反応の間に生成した水は窒素に同伴させて留去する。これを粗ポリトリメチレンエーテルグリコールとする。

上記標準重合条件で得られた粗ポリトリメチレンエーテルグリコール(混合物)は、常法により精製する。

その精製操作は、例えば以下の操作（精製操作1）で行われる。

室温まで冷却された反応液を50 gのn-ブタノールを用いて300 mlのナス型フラスコに移し、これに50 gの脱塩水を加えて1時間緩やかに還流させて硫酸エステルの加水分解を行う。室温まで放置して冷却したのち、2層に分離した下層（水層）を除去する。上層（油層）に0.5 gの水酸化カルシウムを添加して室温で1時間攪拌したのち、60℃に加熱して減圧下にn-ブタノールおよび水を留去する。得られた油層を150 gのn-ブタノールに溶解し、0.45 μmのフィルターで濾過して不溶物を除去する。濾液を60℃に加熱し、減圧下にn-ブタノールを留去する。得られた油層を6時間真空乾燥し、精製ポリトリメチレンエーテルグリコールを得る。

<ポリトリメチレンエーテルグリコールの製造方法>

本発明の製造方法により得られる1, 3-プロパンジオールは、触媒の存在下に脱水縮合反応させて、ポリトリメチレンエーテルグリコールを製造することができる。

ポリトリメチレンエーテルグリコールの製造において用いることのできる触媒としては、従来からアルコール性水酸基の脱水縮合反応によりエーテル結合を生成することが知られている任意の酸触媒を用いることができる。また、酸触媒とともに塩基触媒を用いることもできる。これらの触媒は反応系に溶解して均一系触媒として作用するもの、および溶解せずに不均一系触媒として作用するもののいずれであってもよい。

酸としては、硫酸、リン酸、フルオロ硫酸、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸等のアルキル鎖がフッ素化されていてもよいアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸や環にアルキル側鎖を有していてもよいベンゼンスルホン酸、例えばパラトルエンスルホン酸等のアリールスルホン酸など、後者としては、活性白土、ゼオライト、シリカーアルミナやシリカ-ジルコニア等の金属複合酸化物、およびパーフルオ

ロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂などがあげられる。これらのうちで入手が容易でかつ安価である点では、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などが好ましく、これらの中でも硫酸が最も好ましい。

併用できる塩基触媒としては、有機塩基、及びアルカリ金属が好ましく、特に有機塩基が好ましい。

有機塩基としては含窒素有機塩基、特に3級窒素原子を有する含窒素有機塩基が好ましい。そのいくつかを例示すると、ピリジン、ピコリン、キノリン等のピリジン骨格を有する含窒素複素環式化合物、N-メチルイミダゾール、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等のN-C=N結合を有する含窒素複素環式化合物、トリエチルアミンやトリブチルアミン等のトリアルキルアミンなどがあげられる。これらの中でもピリジン骨格を有するもの、N-C=N結合を有する含窒素複素環式化合物が好ましく、入手が容易で安価である点ではピリジンが最も好ましい。

上記の酸と塩基を併用する場合、両者は反応系内で別々に存在していても良いし、また、酸と有機塩基とで塩を形成していても良い。また予め酸と有機塩基とで塩を形成しているものを使用してもよい。

触媒の塩基であるアルカリ金属としては、Li, Na, K, Csが好ましく、Naが特に好ましい。アルカリ金属を用いる場合、アルカリ金属と触媒の酸とでアルカリ金属塩を形成しているものが好ましく用いられる。

アルカリ金属塩としては、硫酸塩、硫酸水素塩、ハロゲン化物、リン酸塩、リン酸水素塩、ホウ酸塩等の鉱酸の塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、パラトルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩等の有機スルホン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等のカルボン酸塩などが挙げられる。反応系内では、アルカリ金属塩とフリーの酸が共存するのが好ましく、この場合、アルカリ金属塩を形成する酸とフリーの酸とは同一であることが好ましい。この場合、触媒である酸とそのアルカリ金属塩を各々用いても良いが、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、金属単体等を触媒である酸と反応せしめることにより所望の酸およびアルカリ金属塩よりなる触媒を調製することもできる。例えば反応基質であるポリオ

ール中にてアルカリ金属炭酸塩と硫酸を反応せしめ、硫酸および硫酸のアルカリ金属塩を含む液とすることができる。

触媒の酸は原料のポリオールに対して通常は0.001重量倍以上0.3重量倍以下の範囲で用いる。均一系触媒として作用する酸であれば0.001重量倍以上0.1重量倍以下の範囲で用いるのが好ましい。なお、連続反応でかつパーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂のように不均一触媒として作用する酸を用いる場合には、これを反応液と一緒に抜き出さずに反応装置内に滞留させておき、これに原料のポリオールを連続的に供給する方法を採用することができる。この場合には、通常は反応装置内に滞留している酸に対して、下限が、通常0.01重量倍以上、好ましくは0.1重量倍以上であり、上限が通常10000重量倍以下、好ましくは1000重量倍以下の原料ポリオールを1時間に供給する。なお、この場合には反応装置内の酸に対する塩基の当量比が経時的に低下することがあるので、必要に応じて原料ポリオールと共に塩基を供給して、酸に対する有機塩基の当量比が所望の値を維持するようにする。

塩基の量としては、有機塩基の場合は触媒の酸に対して当量未満、すなわち触媒の酸をすべては中和しない量比で用いる。触媒の酸に対し、好ましくは0.01当量以上、より好ましくは0.05当量以上であり、好ましくは0.9当量以下、より好ましくは0.5当量以下となるように用いるのがよい。

アルカリ金属塩の場合は触媒の酸に対し、アルカリ金属として、好ましくは0.01当量以上、より好ましくは0.05当量以上であり、好ましくは0.9当量以下、より好ましくは0.5当量以下となるように用いるのがよい。

1, 3-プロパンジオールの脱水縮合反応によるポリトリメチレンエーテルグリコールの製造は、回分方式でも連続方式でも行うことができる。回分方式の場合には、反応器に原料のポリオールおよび触媒とを仕込み、攪拌下に反応させればよい。

連続反応の場合には、例えば多数の攪拌槽を直列にした反応装置や流通式反応装置の一端から原料のポリオールと触媒を連続的に供給し、装置内をピストンフローないしはこれに近い態様で移動させて、他端から反応液を連続的に抜き出す

方法を用いることができる。なお、連続反応でかつパーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂のように不均一触媒として作用する酸を用いる場合には、これを反応液と一緒に抜き出さずに反応装置内に滞留させておき、これに原料の 1, 3-プロパンジオールを連続的に供給する方法を採用することができる。

脱水縮合反応の温度は、下限が、通常 120℃以上、好ましくは 140℃以上であり、上限が通常 250℃、好ましくは 200℃以下で反応を行うのがよい。反応は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。反応圧力は反応系が液相に保持される範囲であれば任意であり、通常は常圧下で行われる。所望ならば反応により生成した水の反応系からの脱離を促進するため、反応を減圧下で行ったり、反応系に不活性ガスを流通させてもよい。

反応時間は触媒の使用量、反応温度および生成する脱水縮合物に所望の収率や物性などにより異なるが、下限が、通常、0.5時間以上、好ましくは1時間以上であり、上限が通常50時間以下、好ましくは20時間以下である。なお、反応は通常は無溶媒で行うが、所望ならば溶媒を用いることもできる。溶媒は反応条件下での蒸気圧、原料および生成物の溶解性、安定性などを考慮して、常用の有機合成反応に用いる有機溶媒から適宜選択して用いればよい。用いることのできる有機溶媒としては、例えば脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物などが好ましく、これらの溶媒は、アルキル基、ハロゲン原子などの置換基で置換されていてもよい。また、有機溶媒の沸点としては120～300℃のものが好ましい。水と共沸する有機溶媒を用いることもできる。

生成ポリトリメチレンエーテルグリコールの反応系からの分離・回収は常法により行うことができる。酸として不均一系触媒として作用するものを用いた場合には、まず濾過や遠心分離により反応液からけん濁している酸を除去する。次いで蒸留または水などの抽出により低沸点のオリゴマーや塩基を除去して、目的とするポリトリメチレンエーテルグリコールを取得する。均一系触媒として作用する酸を用いた場合には、まず反応液に水を加えてポリトリメチレンエーテルグリコール層と酸、塩基およびオリゴマーなどを含む水層を分層させる。なお、ポリ

ポリメチレンエーテルグリコールの一部は触媒として用いた酸とエステルを形成している場合があり、この場合には反応液に水を加えた後、加熱してエステルを加水分解してから分層させる。この際、ポリトリメチレンエーテルグリコールおよび水の双方に親和性のある有機溶媒を水と一緒に用いると、加水分解を促進することができる。また、ポリトリメチレンエーテルグリコールが高粘度で分層の操作性がよくない場合には、ポリトリメチレンエーテルグリコールに親和性があり、かつ蒸留によりポリトリメチレンエーテルグリコールから容易に分離しうる有機溶媒を用いるのも好ましい。分層により取得したポリトリメチレンエーテルグリコール相は蒸留して残存する水や有機溶媒を留去し、目的とするポリトリメチレンエーテルグリコール相を取得する。なお、分層により取得したポリトリメチレンエーテルグリコール相に酸が残存している場合には、水やアルカリ水溶液で洗浄したり、アニオン交換樹脂や水酸化カルシウム等の固体塩基で処理して残存している酸を除去してから蒸留に供する。

本発明の方法により得られるポリトリメチレンエーテルグリコールは、重量平均分子量 (M_w) が、下限が通常 600 以上、好ましくは 1200 以上であり、上限が通常 30000 以下、好ましくは 15000 以下、さらに好ましくは 10000 以下である。

数平均分子量 (M_n) は、下限が通常 500 以上、好ましくは 1000 以上であり、上限が通常 10000 以下、好ましくは 5000 以下である。

分子量分布 (M_w/M_n) は、1 に近いほど好ましく、上限は通常 3 以下、好ましくは 2.5 以下である。

ポリトリメチレンエーテルグリコールは、弾性繊維や熱可塑性ポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、コーティング材などの用途に使用できる。

<実施例>

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

＜収率算出方法＞

実施例 1～5 及び比較例 1～2 における収率計算方法は以下の通りである（“1, 3-PD” とは 1, 3-プロパンジオールを示す）。

$$\frac{(\text{精製ポリトリメチレングリコールの重量}) \times 100}{\{ \text{仕込み 1, 3-PD 重量} - (\text{仕込み 1, 3-PD}) \times 18/76 \}} = \text{収率 (\%)}、$$

実施例 6～8 及び比較例 3～5 における収率計算方法は以下の通りである。

$$(\text{収量} / \text{NMR より計算した分子量}) \times (\text{NMR から計算した重合度}) = (\text{重合した 1, 3-PD のモル数})$$

$$(\text{重合した 1, 3-PD のモル数}) / (\text{原料 1, 3-PD のモル数}) \times 100 = \text{収率 (\%)}、$$

＜分子量及び分子量分布＞

精製ポリトリメチレンエーテルグリコールの分子量（実施例 1～5 及び比較例 1～2）は、下記の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

カラム : TSK-GEL GMH_{XL}-N(7.8 mmID×30.0 cmL) (東ソー株式会社)

質量校正 : POLYTETRAHYDROFURAN CALIBRATION KIT (Polymer

Laboratories)

$$(M_p = 547000, 283000, 99900, 67500, 35500, 15000, 6000, 2170, 1600, 1300)$$

溶媒 : テトラヒドロフラン

また、Mn、Mwはそれぞれ下記を意味する。

Mn : ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより算出した数平均分子量（ポリテトラヒドロフランを基準に算出）。

M_w : ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより算出した重量平均分子量 (ポリテトラヒドロフランを基準に算出)。

重合反応後の粗ポリトリメチレングリコールポリエーテルの分子量 (実施例 6 及び比較例 3 ~ 5) は核磁気共鳴法 (NMR) により測定した。

クロロホルム-d (ACROS ORGANICS 社製 TMS 0.03v/v%, 99.8+atm% D, lot : A018554501) に試料を溶解させ、 ^1H -NMR 装置 (BRUKER 製 AVANCE400 (400MHz)) により分析した。生じた硫酸エステルがすべて加水分解されたときの分子量として以下の式により求めた (ppm は TMS 基準)。

分子量 = $\left[58 \times (1.8\text{ppm のメチレンピーク積分値} / 2) / \{ (3.8\text{ppm のメチレンピーク積分値} + 4.3 \sim 4.4\text{ppm のメチレンピーク積分値}) / 4 \} \right] + 18$)

<ハーゼン色数>

ハーゼン色数はキシダ化学社製 ALPHA 色数標準液 (NO. 500) を希釈して調製した標準液を用い、JIS K0071-1 に準じて比色して求めた。色差計は日本電色工業株式会社製 測色色差計 ZE-2000 を用い、セル厚み : 10mm の条件で測定した。

実施例 1

蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた 200ml 四つ口フラスコに、窒素を 100Nm³/分で流通させながら、100.0g の 1, 3-プロパンジオール (アルドリッチ社製試薬、純度 98%、Batch # 00312JO) および 0.5g の水酸化ナトリウムを仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、液温が 147℃ になったならば温度を 147 ~ 152℃ に保持した。2 時間後、フラスコを取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、約 100℃ にて単蒸留した。初留分約 10g をすて、留出物 81.2g を回収した。このとき蒸留釜に残留している塩基は、蒸留釜に残留している 1, 3-プロパン

ジオールに全て溶解しており、その濃度は約 10 mol % となる。この 1, 3-プロパンジオールを標準条件で重合し、次いで前述の精製操作 1 に従って精製を行った結果を表 1 に示す。

比較例 1

水酸化ナトリウムの代わりに、パーフルオロスルホン酸基を含有する樹脂であるナフィオン NR 50 (7~9 mesh) 1.0 g を用い、かつ蒸留する前にナフィオンを取り除いた以外は、実施例 1 と全く同様にして 1, 3-プロパンジオールの処理を行い、留出物 77.59 g を回収した。この 1, 3-プロパンジオールを標準重合条件で重合し、次いで前述の精製操作 1 に従って精製を行った結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 および比較例 1 で精製処理に用いたのと同じ 1, 3-プロパンジオールを精製することなくそのまま標準重合条件で重合し、次いで前述の精製操作 1 に従って精製を行った結果を表 1 に示す。

実施例 2

還流冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた 200 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下に、100.0 g の 1, 3-プロパンジオール（アルドリッチ社製試薬、純度 98%、Batch # 00312JO）および 0.66 g の炭酸ナトリウムを仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、液温が 147℃ になったならば温度を 147~152℃ に保持した。2 時間後、フラスコを取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、約 100℃ にて単蒸留した。初留分約 10 g をすて、留出物 81.6 g を回収した。このとき蒸留釜に残留している塩基は、蒸留釜に残留している 1, 3-プロパンジオールに全ては溶解していない。溶解していない分も含めた炭酸ナトリウムの濃度は約 5 mol % であり、溶解していない分も含めたカチオン濃度は約 11 mol % となる。

この1, 3-プロパンジオール50 gを、蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた100 ml四つ口フラスコに、窒素を100 Nm³/分で供給しながら仕込んだ。攪拌しながらこれに95重量%濃硫酸0.697 gをゆっくりと添加した。フラスコをオイルバスに入れ155℃に加熱した。約30分で昇温し、液温を155℃±2℃に調節して9時間保持して反応させたのち室温に放置して冷却した。反応の間に生成した水は窒素に同伴させて留去した。室温まで冷却された反応液を、50 gのテトラヒドロフランを用いて300 mlのナス型フラスコに移し、これに50 gの脱塩水を加えて1時間緩やかに還流させて硫酸エステルの加水分解を行った。室温まで放置して冷却したのち、2層に分離した下層（水層）を除去した。上層（油層）に0.5 gの水酸化カルシウムを添加して室温で1時間攪拌したのち、50 gのトルエンを加えて60℃に加熱して減圧下にテトラヒドロフラン、水およびトルエンを留去した。得られた油層を100 gのトルエンに溶解し、0.45 μmのフィルターで濾過して不溶物を除去した。濾液を60℃に加熱し、減圧下にトルエンを留去した。得られた油層を6時間真空乾燥したものを精製ポリトリメチレンエーテルグリコールとした。結果を表1に示す。

実施例 3

炭酸ナトリウムの代わりに、水酸化カルシウム0.93 gを用いた以外は、実施例2と全く同様にして1, 3-プロパンジオールの処理を行い、留出物80.8 gを回収した。このとき蒸留釜に残留している塩基は、蒸留釜に残留している1, 3-プロパンジオールに全ては溶解していない。溶解していない分も含めた水酸化カルシウムの濃度は約9 mol %となる。

この1, 3-プロパンジオールを実施例2と全く同様にして重合させた結果を表1に示す。

実施例 4

炭酸ナトリウムの代わりに、炭酸カリウム0.86 gを用いた以外は、実施例2と全く同様にして1, 3-プロパンジオールの処理を行い、留出物74.6 g

を回収した。

このとき蒸留釜に残留している塩基は、蒸留釜に残留している 1, 3-プロパンジオールに全て溶解していた。この時の炭酸カリウムの濃度は約 3 mol % であり、塩基濃度（カチオン成分の濃度）は約 6 mol % となる。

この 1, 3-プロパンジオールを実施例 2 と全く同様にして重合させた結果を表 1 に示す。

実施例 5

炭酸ナトリウムの代わりに、水酸化カリウム 0.70 g を用いた以外は、実施例 2 と全く同様にして 1, 3-プロパンジオールの処理を行い、留出物 82.6 g を回収した。

このとき蒸留釜に残留している塩基は、蒸留釜に残留している 1, 3-プロパンジオールに全て溶解していた。この時の塩基濃度は約 11 mol % となる。

この 1, 3-プロパンジオールを実施例 2 と全く同様にして重合させた結果を表 1 に示す。

表 1

	重合体収率 (%)	Mw	Mn	Mw/Mn	APHA 色数
実施例 1	97	3523	1773	1.99	150
比較例 1	96	3430	1700	2.02	350
比較例 2	96	3591	1733	2.07	>500
実施例 2	94	3693	1867	1.98	150
実施例 3	94	3452	1810	1.91	150
実施例 4	94	3505	1852	1.89	150
実施例 5	94	3617	1909	1.90	150

実施例 6

還流冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた200ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下に、100.6gの1,3-プロパンジオール（アルドリッチ社製試薬、純度98%、Batch#10508AB）および0.67gの水酸化カリウム（純正化学製特級、純度85%以上、lot:2E1459）を仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、反応器内温が150℃に到達してから2時間保持し、加熱処理を行った。フラスコを取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、反応器内温約100℃にて単蒸留した。初留分約10gを捨て、留出物68.2gを回収した。加熱処理時の塩基濃度は0.9mol%、蒸留終了時の塩基濃度は約4mol%となった。

この1,3-プロパンジオール50gを、テープヒーターで100℃に保温した蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた100ml四つ口フラスコに、窒素を100Nm³/分で供給しながら仕込んだ。攪拌しながらこれに95重量%濃硫酸0.697gをゆっくりと添加した。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、約30分で反応器内温が165℃に到達し、その後7時間加熱・攪拌

を保持して反応させた。室温に放置して冷却した。反応の間に生成した水は窒素に同伴させて留去した。NMR より計算した分子量、色差計より測定した APHA 色数を表 2 に示す。

比較例 3

1, 3-プロパンジオールを 101.1 g、水酸化カリウムを 0.66 g とし、オイルバスの温度を 235℃、1, 3-プロパンジオールの加熱処理温度を 203℃とした以外は、実施例 6 と全く同様にして 1, 3-プロパンジオールの加熱・蒸留を行い、留出物 70.0 g を回収した。この 1, 3-プロパンジオールを実施例 6 と全く同様にして重合させた結果を表 2 に示す。このとき、塩基濃度は、加熱処理時に於いては 0.9 mol %、蒸留終了時には約 4 mol % となった。

比較例 4

1, 3-プロパンジオールを 100.7 g、水酸化カリウムを 0.72 g とし、1, 3-プロパンジオールの加熱処理温度を 70℃とした以外は、実施例 6 と全く同様にして 1, 3-プロパンジオールの加熱・蒸留を行い、留出物 68.0 g を回収した。この 1, 3-プロパンジオールを実施例 6 と全く同様にして重合させた結果を表 2 に示す。

参考例 1

250 g の 1, 3-プロパンジオール (Aldrich 製、10508AB) に 1.75 g の水酸化カリウムを加え、実施例 1 と同様に加熱処理、蒸留した。初期に流出した 1, 3-プロパンジオール 10 g (仕込みの 1, 3-プロパンジオールに対し 4%) と本留 220 g (仕込みの 1, 3-プロパンジオールに対し 88%) のそれぞれにつき、20 wt % THF (キシダ化学製、特級、0.03 wt % BHT 含有) 溶液を調製し、下記に示す GC 条件で分析を行ったところ 1, 3-プロパンジオールの面積に対する、2-ヒドロキシシルエチル-1, 3-ジオキサンの面積は、前者では 0.2% であったのに対し後者では、0.08% であ

った。

2-ヒドロキシルエチル 1, 3-ジオキサンは、水及び酸触媒の存在下、3-ヒドロキシプロパノンに変化し、着色原因物質と考えられる。ゆえに、2-ヒドロキシルエチル 1, 3-ジオキサンをできるだけ除去しておくことは着色を防ぐ意味で有効な方法である。

GC分析条件

カラム HR-20M 膜厚 0.25 μ m、0.25 mm ID $\times$ 30 m

キャリアー 窒素 約 1.5 ml/min、スプリット比 約 40

オープン温度 50 $^{\circ}$ C - (10 $^{\circ}$ C/min 昇温) - 230 $^{\circ}$ C (10 分保持)

注入口、検出器温度 240 $^{\circ}$ C

比較例 5

還流冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた 1L 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下に、700 g の 1, 3-プロパンジオール（アルドリッチ社製試薬、純度 98%、Batch#04427AB）および 4.9 g の水酸化カリウムを仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、反応器内温が 150 $^{\circ}$ C に到達してから 2 時間保持し、加熱処理を行った。フラスコを取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、反応器内温約 100 $^{\circ}$ C にて単蒸留した。軽沸留分を捨てずに全て回収し、留出物 67.5 g を回収した。この 1, 3-プロパンジオールを実施例 6 と全く同様にして重合させた結果を表 2 に示す。

表 2

	1,3-プロパンジオール 加熱処理温度 ($^{\circ}$ C)	NMR より計算した 分子量	APHA 色数
実施例 6	150	1633	320
比較例 3	203	1650	470
比較例 4	70	1865	420
比較例 5	150	1771	≥ 500

<示差走査熱量計 (DSC) による釜残液の熱分析実施例>

以下の実施例におけるDSC分析は、以下の条件にて測定した。

測定装置：セイコーインスツルメント社DSC—6200

キャリブレーション方法：

セイコーインスツルメント社製SUS密封セル (SUS304製、容積 (15 μ l)) を使用

温度、熱量共に、In, Sn, Pb, Znの4種の金属にて校正。

試料容器：セイコーインスツルメント社製SUS密封セル (SUS304製、容積 (15 μ l))

サンプリング雰囲気：十分に乾燥窒素 (純度99.999%以上、露点-60℃) で置換された雰囲気内でサンプリング実施。

試料量：約2mg

測定温度：30～500℃

昇温速度：10℃/min

測定雰囲気：窒素 (純度99.999%以上、露点-60℃)

実施例7

蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた300ml四つ口フラスコに、窒素雰囲気下に、150.0gの1,3-プロパンジオール (アルドリッチ社製試薬、純度98%、Batch# 10508AB) および1.07gの水酸化カリウムを仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、液温が147℃になったならば温度を147～152℃に保持した。2時間後、フラスコを取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、約100℃にて単蒸留した。初留分6.7gをすて、留出物127gを回収した。このときの釜残は、残留KOH分を除くと13.38gとなり、塩基濃度は10mol%となった。

この釜残液につきDSC分析をおこなったところ、発熱ピークがみとめられ、約240℃までの累積発熱量が100J/gとなり、これ以上の温度で蒸留すると暴走反応となる危険性が認められた。また、累積発熱量が50J/gとなる温度

は約 190℃であり、より安全に蒸留するにはこれより低い温度を採用することが好ましいことがわかった。

実施例 8

実施例 7 と同様に 1, 3-プロパンジオールを塩基処理、蒸留し、蒸留釜中に残った 1, 3-プロパンジオール液が初期の 30% になった時点、初期の約 5% 以下になった時点のサンプルを抜き出し、DSC 分析をおこなった。

初期の 30% になった時点の塩基濃度は約 3 mol%、初期の約 5% 以下になった時点の塩基濃度は 16 mol% 以上となる。

前者では、250℃付近までの累積発熱量が 100 J/g であり、また後者では、さらに大きな発熱ピークが観測され、200℃付近までの発熱量が 100 J/g となり、これ以上の温度で蒸留すると暴走反応となる危険性が認められた。

また、累積発熱量が 50 J/g となる温度は前者で 200℃、後者で 170℃であり、より安全に蒸留するにはこれより低い温度を採用することが好ましいことがわかった。

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2003年5月8日付けで出願された日本特許出願（特願 2003-130643）に基づいており、その全体が引用により援用される。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、粗 1, 3-プロパンジオールから、脱水縮合反応により着色の少ないポリトリメチレンエーテルグリコールを与える、精製 1, 3-プロパンジオールを効率よく安全に取得することのできる方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 純度 95 重量%以上の粗 1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に加熱処理したのち、蒸留して精製 1, 3-プロパンジオールを留出させることを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

2. 粗 1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に 110℃以上 200℃以下の温度で加熱処理したのち、蒸留して精製 1, 3-プロパンジオールを留出させることを特徴とする 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

3. 塩基の存在下に 140℃以上 200℃以下に加熱する、請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

4. 塩基の存在下に 140℃以上 180℃以下に加熱する、請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

5. 加熱処理時間が、1 時間以上 20 時間以下である、請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

6. 反応を回分式で行い、1, 3-プロパンジオールに対する塩基の量が 0.0001 重量倍以上 0.3 重量倍以下である、請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

7. 反応を連続式で行い、1, 3-プロパンジオールに対する塩基の量が 1 時間あたり 0.001 重量倍以上 10^5 重量倍以下である、請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の 1, 3-プロパンジオールの製造方法。

8. 塩基が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属カルボン酸塩、塩基性ゼオライトから選ばれるものである、請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

9. 蒸留を塩基の存在下での加熱温度以下の温度で行う、請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

10. 蒸留を150℃以下で行う、請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

11. 蒸留を行う際に、全留出分に対して1重量%以上の軽沸留分を除去する請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

12. 粗1, 3-プロパンジオールが、標準重合条件でハーゼン色数500以上のポリトリメチレンエーテルグリコールを与えるものである、請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

13. 塩基存在下の加熱を、精製1, 3-プロパンジオールが標準重合条件でハーゼン色数330以下のポリトリメチレンエーテルグリコールを与えるように行う、請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の1, 3-プロパンジオールの製造方法。

14. 粗1, 3-プロパンジオールを塩基の存在下に蒸留して精製1, 3-プロパンジオールを留出させるにあたり、蒸留を下記式(1)を満たす条件にて行うことを特徴とする1, 3-プロパンジオールの製造方法。

$$T \leq 200 - C \quad (1)$$

(式(1)中、Tは蒸留温度(°C)、Cは塩基濃度(mol%)を表す。)

15. 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の製造方法で得られた精製1,3-プロパンジオールを、酸触媒の存在下に脱水縮合反応させることを特徴とするポリトリメチレンエーテルグリコールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C29/80, 31/20, C08G65/34//C07C29/88, C07B61/00

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.Cl⁷ C07C29/80, 29/88, 31/20, C08G65/34, C07B61/00

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 11-509828 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 31 August, 1999 (31.08.99), & DE 69508112 C & AU 4432596 A & US 5527973 A & WO 96/18596 A1 & CA 2207557 A & NO 972748 A & EP 797561 B1 & BR 9510012 A & CN 1170399 A & ES 2128114 T	2-14 1, 14, 15
Y	WO 00/7969 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 February, 2000 (17.02.00), & EP 1046628 A1 & US 6376725 B1	1
Y	JP 2001-31606 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), (Family: none)	14

☒ 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
09 August, 2004 (09.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006422

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 7-258129 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95), (Family: none)	14
Y	JP 61-123630 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 June, 1986 (11.06.86), (Family: none)	15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07C 29/80, 31/20 C08G 65/34
 //C07C 29/88, C07B 61/00

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. 7 C07C 29/80, 29/88, 31/20, C08G 65/34, C07B 61/00

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

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	JP 11-509828 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー チャツピイ・ベイ・ウイ) 1999.08.31 & DE 69508112 C & AU 4432596 A & US 5527973 A & WO 96/18596 A1 &	2-14
Y	CA 2207557 A & NO 972748 A & EP 797561 B1 & BR 9510012 A & CN 1170399 A & ES 2128114 T	1, 14, 15
Y	WO 00/7969 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2000.02.17 & EP 1046628 A1 & US 6376725 B1	1

☒ 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

09.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

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)

山本 昌広

4H

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

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 2001-31606 A (株式会社日本触媒) 2001.02.06 (ファミリーなし)	14
Y	JP 7-258129 A (ダイセル化学工業株式会社) 1995.10.09 (ファミリーなし)	14
Y	JP 61-123630 A (旭化成工業株式会社) 1986.06.11 (ファミリーなし)	15