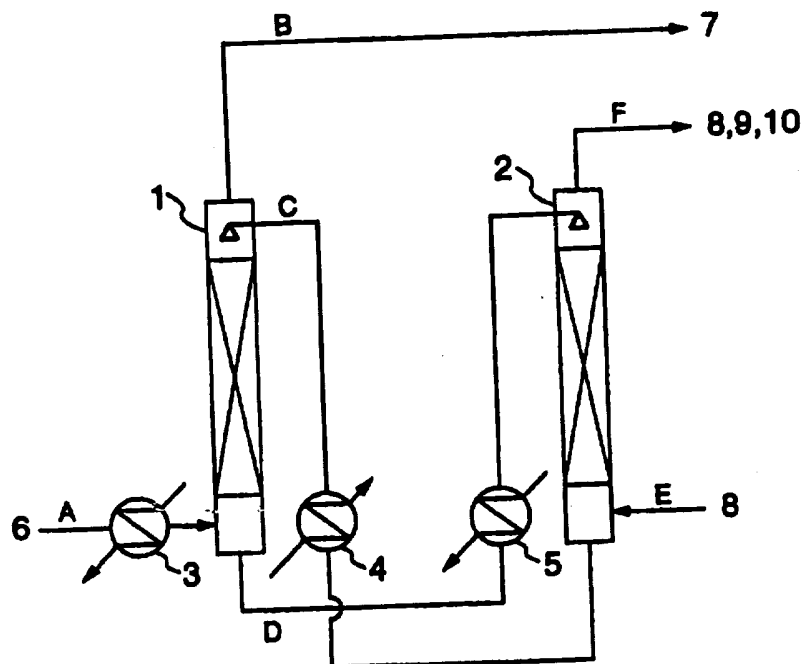




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 43/303, 41/58	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/11178
		(43) 国際公開日 1996年4月18日(18.04.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01974 (22) 国際出願日 1995年9月28日(28.09.95) (30) 優先権データ 特願平6/243662 1994年10月7日(07.10.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 田中義男(TANAKA, Yoshio)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市東富井342-14 Okayama, (JP) 山本 繁(YAMAMOTO, Shigeru)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市東富井1005-1 旭化成大高アパート3-901 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : METHOD OF REFINING METHYLAL**(54) 発明の名称** メチラルールの精製法**(57) Abstract**

A method of highly refining methylal containing impurities such as water and methanol, which comprises bringing the methylal in a gaseous state into countercurrent gas-liquid contact with polyalkylene glycol or a derivative thereof to thereby remove the water and methanol.

(57) 要約

メチラール中の不純物である水及びメタノールを除去する高純度精製法を提供する。水、メタノール等を含む気化させたメチラールと、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体とを気液向流接触させることにより、水及びメタノールを除去することからなるメチラール精製法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SI	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MD	モルドバ	SN	セネガル
BH	バーレーン	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SV	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TH	タイ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

メチラルの精製法

5 技術分野

メチラルは、ポリアセタール樹脂の分子量調節剤として用いられる。しかし、メチラルに水やメタノール等の不純物が含まれていると、得られるポリアセタール樹脂の分子量が低下し、品質が悪化することが知られている。

本発明は、メチラル中の不純物である水やメタノールを除去することにより、
10 高純度メチラルを得るためのメチラルの精製方法に関する。

背景技術

メチラルの高度精製法に関しては、合成ゼオライト等の分子篩を用いる方法がある。しかしながら、工業的規模で多量のメチラルを精製する場合は、極め
15 て多くの合成ゼオライトを必要とする。しかも経時的な吸着により、合成ゼオライトの吸着能力が低下するため、再生が必要である。再生を行うためには、吸着した水を除去するため使用後の合成ゼオライトを250℃～300℃に加熱し、窒素を通気する必要がある。従って、多くの労力とエネルギーを要するため、合成ゼオライトを用いる方法は簡便な精製法とは言えない。

20 また、JP-A-56-147739は、粗メチラルに水を加えて蒸留しメタノールを分離、除去するメチラル精製法を開示している。しかしながら、この特許公開公報の実施例によれば、不純物として多量のメタノールが含まれていることが前提であり、実際6.9重量%のメタノールが1.1重量%にまで除去されている。しかし、水は後述の通りメチラルやメタノールと共沸混合物を形
25 成するため、水含量0.7重量%以下のメチラルを得ることはできない。

従来、トリオキサンとエチレンオキシド、ジオキソランまたはブタンジオールホルマールとを共重合させて、ポリアセタール樹脂を得ることは、良く知られている。例えばJP-B-36-14640には、トリオキサンとエチレンオキシドとの、または、トリオキサンとジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマ

ール等の環状ホルマールとの共重合を開示している。この共重合反応に、分子量調節剤として、メチラールを使用することも良く知られている。このメチラールは、水、メタノール等の不純物を含有しており、これらの不純物は、ポリアセタール樹脂製品の分子量の低下、品質悪化の原因となるため、メチラルールの高度精製法が望まれている。メチラールと水及びメタノールは、共沸混合物を形成するため（メチラールと水、共沸点 42.3℃、水含量 1.4 重量%；メチラールとメタノール、共沸点 42.3℃、メタノール含量 7.8 重量%）、単なる蒸留では分離できない。

このメチラール中の不純物である水、メタノールを工業的規模で簡便に分離、除去して高純度のメチラールを得ることが当該技術分野において解決すべき課題であった。

発明の開示

本発明者らは、工業的なメチラルールの精製方法について鋭意検討の結果、沸点が高く、メチラールと共沸混合物を形成しないポリアルキレングリコールまたはその誘導体を精留時に用いる、非常に簡便で、かつ高純度のメチラールを得ることができるメチラルールの精製法を見出した。

即ち、本発明は、加熱等により気化させた、水、メタノール等の不純物を含むメチラールと、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体とを気液向流接触させることにより、水及びメタノールを除去することからなるメチラール精製法に関わる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明のメチラール精製法の一例を示す工程図である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明の精製方法の対象となるメチラルールの組成は、不純物として水 0.1 重量%～5 重量%及びメタノール 0.01 重量%～8 重量%を含んだものであり、この他ギ酸メチル等の不純物を少量含有していてもさしつかえない。特に、本発

明の精製方法は、メチラールと共沸混合物を形成するため通常の蒸留では分離できない組成（水 1.0 重量%～2.0 重量%、特に 1.0 重量%～1.4 重量%、メタノール 0.1 重量%～7.8 重量%）に対して効果的である。

また、本発明に用いられるポリアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、5 トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（オキシエチレンユニット 5 以上）、ポリテトラメチレングリコールなどがある。また、ポリアルキレングリコールの誘導体とは、上記ポリアルキレングリコールの末端水酸基を、アルキルエステル基、アリールエステル基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基で置換した10 ものである。好ましくは、親水性が強いポリエチレングリコールあるいは、そのジアセテートまたはジメチルエーテルが好ましい。

ポリアルキレングリコールまたはその誘導体の分子量は、200～800 であり、好ましくは 300～500 である。

供給するメチラルルの温度は、30℃～70℃であり、好ましくは 40℃～415 5℃である。

ポリアルキレングリコールまたはその誘導体の温度は、40℃～100℃である。この温度が低過ぎるとメチラルルの収率が低下し、高すぎると精製メチラルル中の含有水分が増加するので、好ましくは、70℃～90℃である。

気液向流接触は、充填塔、段塔、スプレー塔、漏れ壁塔、気泡塔等の装置内で20 行われる。充填塔の場合、操作は常圧～5 kg/cm² G の圧力で行い、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体の供給量は、粗メチラルルの量（メチラルル、水及びメタノールの合計量）に対し、重量比で 1～10 倍が好ましい。供給したメチラルルは、80℃の温度でポリアルキレングリコールまたはその誘導体に、8～12 重量%程度吸収されるため、ポリアルキレングリコールまたはその誘導25 体の供給量は少ない方が良く、粗メチラルルに対し重量比で 2～4 の範囲が好ましい。

気液を接触させる方法としては、(i) 充填塔中の充填物の表面にポリアルキレングリコールまたはその誘導体の液膜を流下させ、充填物中のすきまを流れるメチラルルガス（水及びメタノールを含む）と接触させる方法、(ii) ポリアル

キレングリコールまたはその誘導体を、水及びメタノールを含むメチラールガス中にスプレー（噴霧）する方法、または（iii）垂直な円管の内壁に沿ってポリアルキレングリコールまたはその誘導体の液膜を流下させ、管中央部を流れるメチラールガス（水及びメタノールを含む）と接触させる方法等が挙げられる。好ましくは、充填塔を用いる（i）の方法が用いられる。

また、水、メタノール及びメチラールを含むポリアルキレングリコールまたはその誘導体は、窒素を用いるストリッピングにより再生可能である。水、メタノール及びメチラルの含有量数ppm ～100ppm 程度にまで分離除去した後、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体を再びメチラール精製装置に供給することが可能である。また、ストリッピングにより分離したメタノール及びメチラールは、凝縮させて回収することができる。

気液向流接触装置として充填塔を用いる場合、各充填塔の高さは、充填物の性能、粗メチラールに対するポリアルキレングリコールまたはその誘導体の供給比率、精製度により、実験的に決定することができる。

15 本発明のメチラール精製法に従った工程図の一例を、図1に示す。図1において、ラインAより水及びメタノールを含む粗メチラール6を加熱器3により気化させ、充填塔1の下部に供給し、脱水されたポリアルキレングリコールまたはその誘導体をラインCより充填塔1上部に供給する。充填塔1の上部のラインBから、精製したメチラール7が得られ、水及びメタノールを吸収したポリアルキレングリコールまたはその誘導体を充填塔1の下部ラインDから抜き出し、加熱器5により加熱し充填塔2上部に供給する。窒素8を充填塔2の下部ラインEから供給し、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体から水9及びメタノール10を除去する。充填塔2下部から脱水、脱メタノールされたポリアルキレングリコールまたはその誘導体を抜き出し、冷却器4を通して再びラインCから充填塔1上部に供給する。

以下、例により本発明を説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものと解釈すべきではない。

例1

充填物（規則充填物、材質SUS316L、型式：シート500S、商品名M

Cパック、三菱化成エンジニアリング製)を充填した内径50mm、高さ2.5mの充填塔の下部より、メチラール98.3重量%、水1.14重量%、メタノール0.2重量%及びギ酸メチル0.36重量%を含有する粗メチラール溶液を加熱気化させて0.82kg/hrで供給し、塔上部より数平均分子量300のポリエチレングリコールジメチルエーテル(水分含有量300ppm)を、温度80℃にコントロールしながら、4.68kg/hrで供給した。この時得られた塔頂ガスは、メチラール99.4重量%、水0.26重量%、メタノール0.01重量%及びギ酸メチル0.33重量%の組成にまで精製されていた。また、塔底から抜き出した液組成は、ポリエチレングリコールジメチルエーテル88.36重量%、水0.2重量%、メタノール0.04重量%及びメチラール11.4重量%であった。なお、分析で使用したガスクロマトグラフは、島津製作所製のGC-8A及びGC-14Aである。

例2

例1と同様の充填塔の下部より、メチラール98.3重量%、水1.14重量%、メタノール0.2重量%及びギ酸メチル0.36重量%を含有する粗メチラール溶液を加熱気化させて1.64kg/hrで供給し、塔上部より十分に脱水したポリエチレングリコールジメチルエーテル(水分含有量64ppm)を温度80℃にコントロールしながら、4.8kg/hrで供給した。この時得られた塔頂ガスは、メチラール99.5重量%、水0.06重量%、メタノール0.07重量%及びギ酸メチル0.37重量%の組成にまで精製されていた。また、塔底から抜き出した液組成は、ポリエチレングリコールジメチルエーテル88.3重量%、水0.3重量%、メタノール0.04重量%及びメチラール11.36重量%であった。

例3

充填物(規則充填物、材質SUS316L、型式:シート500S、商品名MCパック、三菱化成エンジニアリング製)を充填した内径50mm、高さ1.0mの充填塔の下部より、メチラール98.3重量%、水1.11重量%、メタノール0.32重量%及びギ酸メチル0.27重量%を含有する粗メチラール溶液を加熱気化させて1.23kg/hrで供給し、塔上部より数平均分子量300のポリエチレングリコールモノアセテート(水分含有量300ppm)を温度80℃にコ

ントロールしながら、11.0 kg/hrで供給した。この時得られた塔頂ガスは、メチラール99.5重量%、水0.14重量%、メタノール0.09重量%及びギ酸メチル0.27重量%の組成にまで精製されていた。また、塔底から抜き出した液組成は、ポリエチレングリコールモノアセテート91.9重量%、水0.14重量%、メタノール0.03重量%及びメチラール7.9重量%であった。なお、分析で使用了たガスクロマトグラフは、島津製作所製のGC-8A及びGC-14Aである。

産業上の利用の可能性

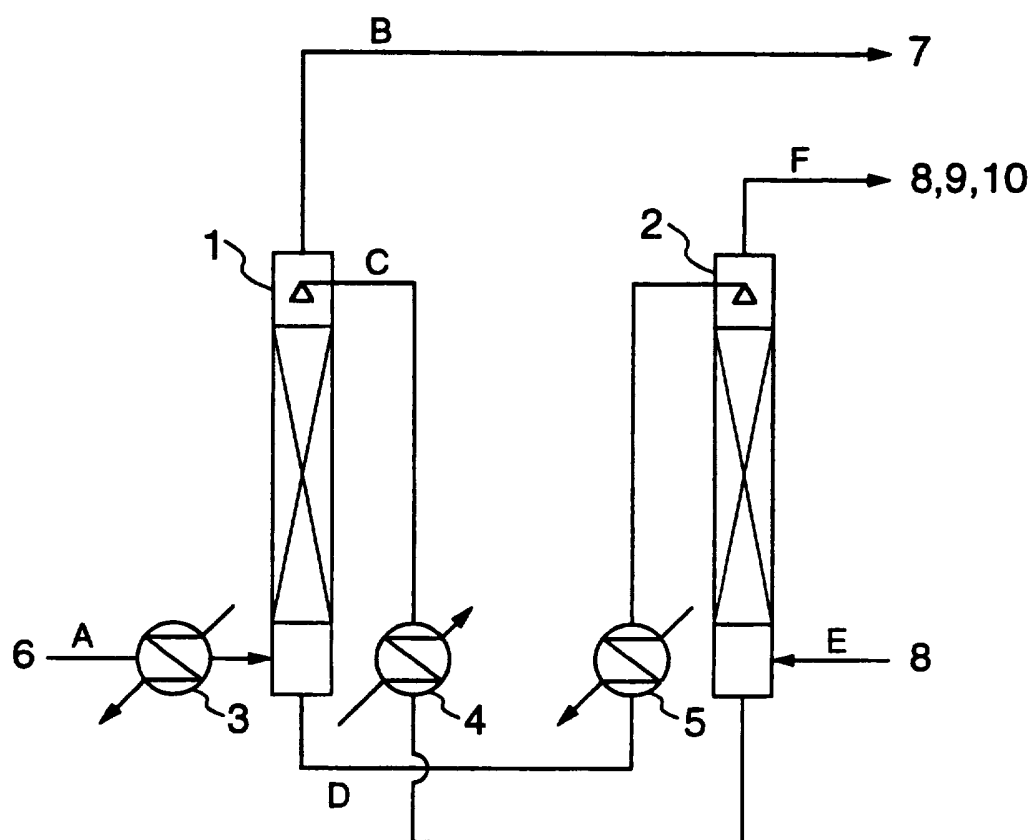
- 10 本発明のメチラール精製法により得られる、不純物である水及びメタノールを除去した高純度のメチラールは、ポリアセタール樹脂の分子量の低下や品質の悪化をひきおこすことなく、該樹脂の分子量調節剤として用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 水及びメタノールを含む気化させたメチラールとポリアルキレングリコールまたはその誘導体とを気液向流接触させることにより、水及びメタノールを除くことからなるメチラール精製法。
2. 水含量 0.1 重量%～5 重量%のメチラールを精製する請求項 1 記載の方法。
3. 水含量 1.0 重量%～2.0 重量%のメチラールを精製する請求項 1 記載の方法。
- 10 4. 水含量 1.0 重量%～1.4 重量%のメチラールを精製する請求項 1 記載の方法。
5. 気液向流接触は充填塔中、常圧～5 kg/cm² G の圧力下で行う請求項 1 記載の方法。
6. 充填塔中の充填物の表面にポリアルキレングリコールまたはその誘導体の液膜を流下させ、充填物中のすきまを流れる、水及びメタノールを含むメチラールガスと接触させる方法により気液を接触させる請求項 1 記載の方法。
- 15 7. 供給するポリアルキレングリコールまたはその誘導体は 40℃～100℃ の温度を有し、かつその 1～10 重量部が、気化させたメチラルールの 1 重量部と接触する請求項 1 記載の方法。
- 20 8. 気液向流接触後の、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体から、窒素を用いるストリッピングにより、水、メタノール及びメチラールを分離除去することにより、該ポリアルキレングリコールまたはその誘導体を再生し、再びメチラルールの精製に使用する請求項 1 記載の方法。

1 / 1

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C43/303, 41/58

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. Cl⁶ C07C43/303, 41/48-58

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)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-56134, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 11, 1991 (11. 03. 91) (Family: none)	1 - 8
A	JP, 58-103331, A (Homisch Werke Huls AG.), June 20, 1983 (20. 06. 83) & US, 4385965, A & EP, 80572, A1	1 - 8

☐

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

November 8, 1995 (08. 11. 95)

Date of mailing of the international search report

November 28, 1995 (28. 11. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C43/303, 41/58

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.⁸ C07C43/303, 41/48-58

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

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

CAS ONLINE

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, 3-56134, A (旭化成工業株式会社), 11. 3月, 1991 (11. 03. 91) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 58-103331, A (ヘミツシエ・ウエルケ・ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト), 20. 6月, 1983 (20. 06. 83) &US, 4385965, A&EP, 80572, A1	1-8

☐ 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」先行文献ではあるが、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

08. 11. 95

国際調査報告の発送日

28.11.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

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)

平山 美千恵



4 H 9 3 5 7

電話番号 03-3581-1101 内線

3443