

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3983302号
(P3983302)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int.C1.

F 1

C07C 29/141	(2006.01)	C07C 29/141
C07C 29/80	(2006.01)	C07C 29/80
C07C 31/22	(2006.01)	C07C 31/22
C07C 45/75	(2006.01)	C07C 45/75
C07C 47/19	(2006.01)	C07C 47/19

請求項の数 15 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-528296

(86) (22) 出願日

平成9年12月4日(1997.12.4)

(65) 公表番号

特表2001-506658(P2001-506658A)

(43) 公表日

平成13年5月22日(2001.5.22)

(86) 国際出願番号

PCT/EP1997/006776

(87) 国際公開番号

W01998/028253

(87) 国際公開日

平成10年7月2日(1998.7.2)

審査請求日

平成16年12月3日(2004.12.3)

(31) 優先権主張番号

19653093.8

(32) 優先日

平成8年12月20日(1996.12.20)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者

ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 D—67056 ルートヴィッヒスハーフェン (番地なし)

(74) 代理人

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人

弁護士 ラインハルト・AINZEL

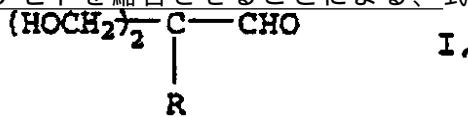
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアルコールの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒として第三アミンの使用下で、C原子2～24個を有するアルデヒドと、ホルムアルデヒドを縮合させることによる、式 I

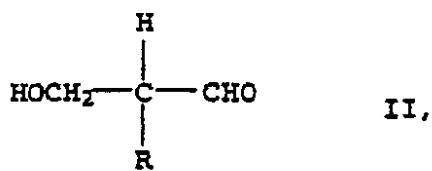


[式中、Rは別のメチロール基またはC原子1～22個を有するアルキル基またはC原子6～22個を有するアリール基もしくはアラルキル基を意味する]で示されるメチロールアルカナールの製造方法において、縮合を、

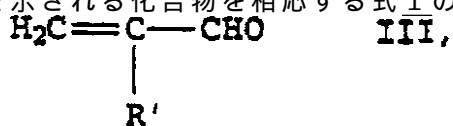
a) 第一(反応)段階で、C原子2個またはそれ以上を有するアルデヒドと、2～8倍のモル量のホルムアルデヒドを、触媒として第三アミンの存在で反応させ、

b) 第二(分離)段階で、反応化合物を、大部分の式 I の化合物を含有する缶出液および第一段階に返送される、大部分の未反応または一部反応した出発物質からなる留出液流に分離するか、または反応混合物を、第一段階から相分離装置を用いて水相および有機相に分離し、かつ有機相を第一段階に返送し、ならびに

c) 第三(後反応-蒸留)段階で、第二段階の缶出液または第二段階で相分離により得られた水相を、触媒による処理および/または熱による処理にかけ、その際、不完全にメチロール化された式 II



で示される化合物を相応する式 I の化合物および相応する式 II



10

[式中、R'は水素であるか、またはRの上記の意味を有する]で示されるメチレン化合物に変換し、こうして得られた反応混合物を蒸留し、式 II の化合物および未反応ホルムアルデヒドを含有する、この蒸留の塔頂生成物を第一段階に返送し、ならびに蒸留の塔底生成物として式 I の化合物を得ることにより段階的に実施することを特徴とする、メチロールアルカナールの製造法。

【請求項 2】

返送された留出液または段階 b) から返送された有機相を、式 II のメチレン化合物の実質的な量を含有する場合には、ホルムアルデヒドと第三アミンとの前反応にかけ、これらが段階 a) で、C原子2~24個を含有する相当するアルデヒドと接触させる、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 3】

段階 b) の留出液を、熱による後反応にかけ、新たに蒸留するか、または場合によりこの操作を数回繰り返した後に、後者の留出液を段階 a) に返送する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

プロピオンアルデヒドまたはn-ブチルアルデヒドをホルムアルデヒドと反応させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

アセトアルデヒドをホルムアルデヒドと反応させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

30

反応を連続的に実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

触媒として、第三アミンを、反応混合物中でpH値5~12に調節するような量で使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

触媒として、トリメチルアミンを使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

段階 c) において、段階 a) と同じ触媒を使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

段階 a) において、C原子2~24個を有するアルデヒドの代わりに、または付加的に式 II の相当する化合物を新鮮な供給流として供給する、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 11】

第一の段階 a) において、管状反応器または攪拌釜カスケードを使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

段階 c) において、管状反応器または攪拌釜カスケードを使用する、請求項 1 記載の方法。

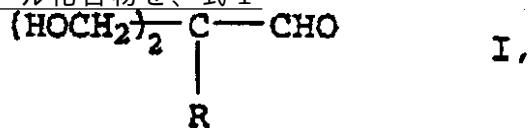
【請求項 13】

式 IV

$(\text{HOCH}_2)_3-\text{C}-\text{R}$ IV

50

[式中、Rは別のメチロール基またはC原子1~22個を有するアルキル基またはC原子6~22個を有するアリール基もしくはアラルキル基を意味する]で示されるポリメチロール化合物を、式I



[式中、Rは上記の意味を有する]で示され、かつ請求項1から12までのいずれか1項記載の方法により得られるメチロールアルカナールを水素化することにより製造する方法において、公知方法において、式IVのポリメチロール化合物に水素化することを特徴とする、ポリメチロール化合物の製造法。

10

【請求項14】

トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンの製造のための、請求項13記載の方法。

【請求項15】

ペンタエリトリトールの製造のための、請求項13記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ホルメートのカップリング生成(Koppelproduktion)なしで、アルデヒドとホルムアルデヒドとを縮合させ、得られたポリメチロールアルカナールを水素添加することによる、1つの原子に一対の原子団の結合したポリメチロール化合物の製造法に関する。技術水準

20

カップリング生成物の形成下での方法

トリメチロールプロパン(TMP)は、通常、いわゆる無機カニッツァー法により大工業的に製造されている。その際、n-ブチルアルデヒド(n-BA)と過剰のホルムアルデヒド(FA)を、理論量の無機塩基、例えばNaOHまたはCa(OH)₂の存在で反応させる。TMPの他に、カニッツァー反応により、1当量のギ酸ナトリウムまたはギ酸カルシウムが生じる。カップリング生成物としての無機塩基の生成は、多くの点に関して不利である。第一に、TMPから塩を分離するのは複雑であり、かつ付加的な費用を必要とし、第二に、無機塩-これを有利に使用すべきである場合には-は後処理されなければならず、かつ精製されなければならず、第三にカップリング生成物の生成は、使用される理論量の苛性ソーダ液およびホルムアルデヒドの損失を意味する。その上、この無機カニッツァー反応の場合の収率は、ブチルアルデヒドに関連して不十分である、というのも、反応の間に、更に利用されることのできない高沸点成分が形成されるからである。

30

TMPに説明されるような同様の問題は、他のトリオール、例えばトリメチロールエタン(n-プロパナールおよびホルムアルデヒドから)またはトリメチロールブタン(n-ペンタナールおよびホルムアルデヒドから)の製造の場合に存在する。TMPのように、これらのトリオールは、無機カニッツァー法による無機塩のカップリング生成下に製造される。これは同様に、アセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドからペンタエリトリットを製造するのに当てはまる。トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンおよびトリメチロールブタンは、プラスチック分野におけるワニス、ウレタンおよびポリエステルの製造に多数の使用が見出されているポリオールである。ペンタエリトリットは、ワニス工業においてしばしば使用される出発物質であり、かつその上、爆破物質(四硝酸ペンタエリトリット)の製造に使用される。

40

改善された方法によれば、第三アミンの存在でのn-BAとFAとの反応がドイツ連邦共和国特許出願公開第1952738号明細書に記載されている。しかし、約1/6のn-BA/FAの使用された理論量および過剰の理論量のアミンの使用は、TMPの他に理論量のギ酸トリアルキルアンモニウムが生じるという結果となる。アミンおよび形成されたギ酸は、有機塩として留去され、ひいては、この方法を経済的にするために後処理および再回収しなければならない。アミンとしてトリエチルアミンおよびトリメチルアミンが使用された。

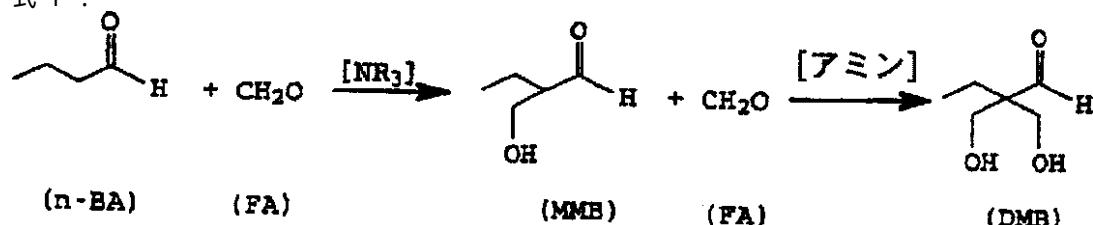
50

有機塩（ギ酸トリアルキルアンモニウム）の生成の可能性を回避することが、欧洲特許出願公開第0142090号、同第0289921号明細書およびドイツ連邦共和国特許出願明細書番号P19542035.7およびP19542036.5に記載されている。同様に、これらには、無機塩基の代わりに、塩基として理論量のトリアルキルアミンの使用が記載されている。カップリング生成物として相応するギ酸トリアルキルアンモニウムが、処理中にギ酸メチルに変換される。この有機カニッターロ法の利点は、無機の変法に対して、高められた収率にある。ここで、カップリング生成物（ギ酸メチル）が生じ、ひいては1当量のホルムアルデヒドがこの方法において必要とするよりも多く消費されるという不利な事実のままである。

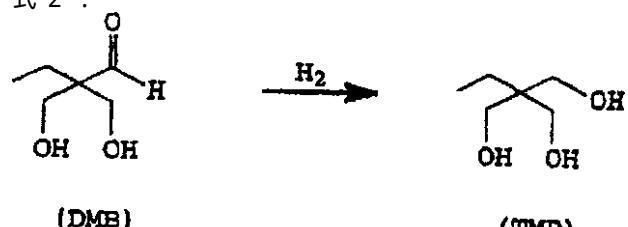
従って、各カップリング生成物なしでTMPを製造する方法は、このために経済的な観点から望ましい。カップリング生成物の形成なしの方法

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2507461号明細書の記載によれば、ジメチロールブタナール（DMB）は、n-ブチルアルデヒド（n-BA）とホルムアルデヒド（FA）を触媒量の第三アミンの存在で反応させることにより、中間生成物であるモノメチロールブタナール（MMB）を経て製造されることができる（式1）。引き続き、水素添加がTMPに行われる（式2）。

式1：

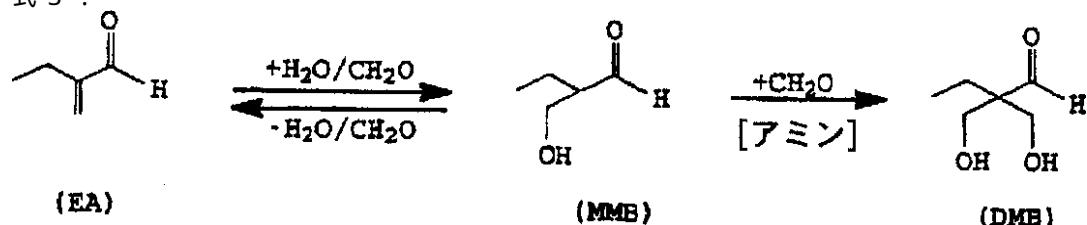


式2：



n-BAおよびFAから、中間生成物として形成されるジメチロールブタナール（DMB）のTMPへの水素添加は、同様に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2507461号明細書に記載されている。同じ明細書から、中間に形成されるモノメチロールブタナール（MMB）から、水の除去により副生成物としてエチルアクリレイン（EA）が形成されることが公知である。水の存在でのその逆反応に関連してEAを利用する可能性（式3）は、例5に説明されている。

式3：



例中に挙げられたDMBに対する収率は、約85%であり；水素添加後には、75%のTMP収率（n-BAに対して）が記載されている。FAに対する収率は記載されていない。

該明細書の方法は、工業的な量で使用可能ではない、特別な分枝鎖状第三アミン（例えばジメチルアミノネオペンタノールアミン）が使用されなければならないと言う欠点を有する。工業的に使用可能なアミン、例えばトリエチルアミンは、劣悪な収率が観察される（n-BAに対してTMP 57%）。分枝鎖状アミンは、該明細書に記載されている方法

10

20

30

40

50

では、方法に返送されず、それにより増大した費用をまねく。同様に、変換されなかつた n - B A および F A は方法に返送されない。

別の変法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2702582 号明細書に記載されており、その際、ホルムアルデヒドは、アルドール化のために、アルカリ化合物またはアルカリ土類化合物と組合せて第三アミンの存在で、アルデヒドに対して少なくとも 8 倍過剰で、-5~0 度で使用される。形成されたアルドール生成物は、引き継ぎ、T M P へと水素添加される。塩基として、線状の第三アミンが使用される。大部分の例において、付加的に、無機塩基が使用される。トリエチルアミンの単独使用の場合（例 5、n - B A / F A / N E t₃ = 1 / 10 / 0.18）の収率は、水素添加後に T M P 74.6 % である。

この方法は、大過剰のホルムアルデヒドおよび低温の使用に基づく。しかしながら、大量の F A は、反応混合物中に存在するアルコール成分の F A アダクトの増大した形成をもたらす（F A と D M B および M M B とのアセタールおよびヘミアセタールの形成）。このことは、他方で、使用される F A に対して望ましくない収率をまねく。その上、アルドール化における無機試薬の使用は、その後の後処理で、T M P の蒸留の際に問題をまねく。低温（-5~0 度）の遵守は、付加的な技術的費用が必要である。反応に返送されない、第三アミン 18 モル % が全部で使用される。

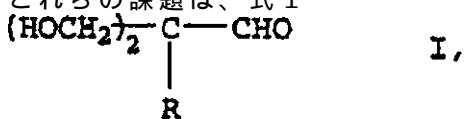
ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2813201 号明細書の方法の場合には、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2702582 号明細書のように、大過剰のホルムアルデヒドが特徴を示しており、かつ n - プチルアルデヒドに対する許容されうる収率は、使用されるホルムアルデヒドの費用のみで達成されるので、この方法は不経済である。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2714516 号明細書には、エチルアクリロイン（E A）とホルムアルデヒド（F A）の反応が、塩基性触媒の存在で、1 : 8 ~ 1 : 30 の E A / F A 比で記載されている。D M B の収率は、E A に対して 90 % まで記載されている。しかしながら、使用される F A に関連して、単に 12 % の収率が得られる。

該方法は、大量の F A ならびにトリアルキルアミン触媒の多い使用に基づき、不経済である。

従って、本発明の課題は、カップリング生成物を形成せずに、ポリメチロール化合物、例えば、n - プチルアルデヒドおよびホルムアルデヒドから、n - プチルアルデヒドおよびホルムアルデヒドに対して高い収率で、トリメチロールプロパンの製造を可能にする方法を発展させることにあった。この方法は、同様に、n - プチルアルデヒドの高沸点および低沸点の同族のアルカナールからの他のポリアルコールの製造に適しているべきである。

これらの課題は、式 I

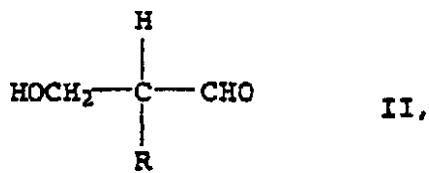


[式中、R は別のメチロール基または C 原子 1 ~ 22 個を有するアルキル基または C 原子 6 ~ 22 個を有するアリール基もしくはアラルキル基を意味する] で示されるヒドロキシメチルアルカナールの製造のために、触媒として第三アミンの使用下で、C 原子 2 ~ 24 個を有するアルデヒドと、ホルムアルデヒドを縮合させることによる方法で解決され、その際、縮合を段階的に実施し、その際、

a) 第一（反応）段階で、C 原子 2 個またはそれ以上を有するアルデヒドと、2 ~ 8 倍のモル量のホルムアルデヒドを、触媒として第三アミンの存在で反応させ、

b) 第二（分離）段階で、反応化合物を、大部分の式 I の化合物を含有する缶出液および第一段階に返送される、大部分の未反応または一部反応した出発物質からなる留出液流に分離するか、または反応混合物を、第一段階から相分離装置を用いて水相および有機相に分離し、かつ有機相を第一段階に返送し、ならびに

c) 第三（後反応 - 蒸留）段階で、第二段階の缶出液または第二段階で相分離により得られた水相を、触媒による処理および / または熱による処理にかけ、その際、不完全にメチロール化された式 II



で示される化合物を相応する式 I の化合物および相応する式 I II

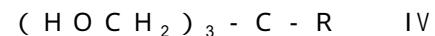


[式中、R'は水素であるか、またはRの上記の意味を有する]で示されるメチレン化合物に変換し、こうして得られた反応混合物を蒸留し、式 I II の化合物および未反応ホルムアルデヒドを含有する、この蒸留の塔頂生成物を第一段階に返送し、

ならびに蒸留の塔底生成物として式 I の化合物を得ることにより特徴付けられる。

本発明による方法の次の記載の範囲内で、「第一(反応)段階」は、「(反応)段階」、「第一段階」または「段階 a)」と同義、「第二(分離)段階」は、「(分離)段階」、「第二段階」または「段階 b)」と同義、かつ「第三(後反応-蒸留)段階」は、「(後反応-蒸留)段階」、「第三段階」または「段階 c)」と同義で呼ばれる。

一般式 I のヒドロキシメチルアルカナールは、引き続いて公知方法において、式 IV



[式中、Rは上記の式 I で記載された意味を有する]で示されるポリメチロール化合物に水素化される。

好みしい実施態様に従って、実質的な量の式 I II のメチレン化合物を含有する場合には、返送される留出液または第二段階で相分離により得られ、返送される有機相を、C原子2個またはそれ以上を有する別のアルデヒドを接触させる前に、ホルムアルデヒドおよび第三アミンと前反応させる。

別の好みしい実施態様に従って、留出液または第二段階の留出液流を、熱による後反応にかけ、新たに蒸留し、得られた留出液、または場合によりこの操作を数回繰り返した後の最後の留出液を、段階 a) に返送する。

従って、当該方法の好みしい実施態様は、とりわけ、式 I II のメチレン化合物を含有する留出液とホルムアルデヒドとの前反応の使用、および/または場合により、第一段階への返送前に触媒および/または熱による後反応の実施、および/または場合により、蒸留で生じた水性蒸留缶出液の触媒および/または熱による後反応の実施にある。選択的に好みしい実施態様は、分離段階において、相分離により得られた有機相の返送およびホルムアルデヒドとの前反応、および/または場合により、分離工程において、相分離により得られた水相の触媒および/または熱による後反応の実施にある。

本発明による方法は、特に、使用されるアルデヒドの定量的変換および中間に形成される式 I II のメチレン化合物の定量的変換により式 I の化合物に変換することを可能にする反応操作法を含む。こうして、本発明による方法の段階 c) での触媒および/または熱による後反応およびその際得られた留出液の段階 a) への返送は、使用される出発物質の特に望ましい使用をもたらす。これに関連して、結果として、段階 a) において、一方では本来の反応成分であるアルデヒドおよびFAが使用され、他方では、段階 b) および c) に由来し、返送される流れは、前アルデヒド、式 I II のメチレン化合物、ホルムアルデヒド、水およびアミン触媒を含有する。

意外なことに、この流れは、定量的に再び反応へ使用されることができ、その際、望ましくない副成分が新たに生じない。この流れをまず最初に前反応器中で新鮮なFAと前反応させ、引続き段階 a) において、こうして得られた混合物と別の出発化合物との反応を実施するようにして反応が実施される場合には、この流れの妨害のない返送は、特にうまく成功する。反応成分の「段階のつけられた添加」のこの挙動は、技術水準に対して、著しく改善された収率をもたらす。

本発明による方法の実質的な特徴は、蒸留缶出液、または分離段階において相分離により

10

20

30

40

50

生じ、依然としてモノメチロール化されたかもしくはアセトアルデヒドの場合にはモノメチロール化およびジメチロール化された中間化合物を含有する水相の後反応にあり、これにより水素添加前に、当該の完全にメチロール化された化合物および当該の一般式 I II の化合物に変換される。このことは、場合により第三アミンを別に添加しながら、別個の後反応器中で、または反応塔中で、または双方を組み合わせて行われる。

新規方法は、非連続的ならびに連続的に実施することができる。

一般的な処理原理を具体的に示すにため、以下に、TMPの製造のための図1に基づいて、略示的に説明される：

单一の反応器または数個の反応器、有利に管状反応器または攪拌釜力スケードから構成されていてよい第一（反応）段階1において、有利に水溶液の形で導入される出発物質であるn-B AおよびF A、ならびに第三アミン触媒は、供給路2、3もしくは4を経て導入され、化合物D M BおよびM M Bからなる混合物へ変換され、この混合物は、更に、実質的な成分として、未変換のn-B A、F AおよびE Aならびにアミン触媒および場合により水を含有する。管路5を経て、これらの混合物は、（分離）段階に、この場合には、混合物を蒸留により易揮発性成分および難揮発性成分に分離する蒸留装置6、例えば塔または薄層蒸発器に供給される。6において、蒸留条件の適当な調節により、実質的な成分として未反応のn-B AおよびF A、水およびアミン触媒の一部、ならびに既に（反応）段階からの流出液中に含有されており、付加的に蒸留条件下でM M Bから水を除去することにより形成されたE Aを含有する低沸点分からなる留分を形成する。この低沸点留分は、管路7を経て、冷却器（記載されていない）中でのこれらの縮合後に、再び（反応）段階1へ返送される。実質的にD M B、M M Bおよびアミン触媒の一部から構成されている、蒸留6のこの難揮発性塔底生成物は、管路8を経て（後反応-蒸留）段階9へ導入され、所望の場合には管路14および15を経て、付加的に新鮮なF Aおよびアミン触媒が導入される。

（後反応-蒸留）段階9は、1個もしくは好ましくは数個の攪拌釜または1個もしくは数個の管状反応器から構成されていてよく、蒸留設備、例えば塔または薄層蒸発器もしくはサムベイ（Sambay）蒸発器がこれに接続されている。段階9において、残りのM M BがD M Bへ変換され、生じた反応混合物は、引続き、低沸点分である水、F A、E Aおよびアミン触媒の留去により濃縮される。これらの低沸点分は、管路10を経て（反応）段階1中へ返送されるのに対して、難揮発性のD M Bは、管路11を経て水素添加反応器12に供給され、その中で、常法で水素と（供給路は記載されていない）接触的に水素添加してTMPに変換され、これは管路13を経て流出される。必要に応じて、水素添加反応器からの流出液を、純蒸留にかけることができる。管路7および10を経て返送された、未反応出発物質、アミン触媒、水および中間生成物E Aからの流れは、（反応）段階1において、新鮮に供給される出発物質と一緒に再び前記のように反応される。その際、適当な、常用の調節装置による新鮮な出発物質および場合により新鮮な触媒の供給は、有利に、静平衡

(stationäres Gleichgewicht)

が形成されるように調節される。場合により、F A水溶液の形で連続的に供給される水は、管路16を経て除去される。そのような水除去は、本発明による方法の効果的な実施可能性のためには強制的ではないが、しかし、水素添加反応器12中で水素添加すべきD M B溶液の容量が減少するという利点を有する。水は、もちろん、水素添加反応器12の後に留去されてもよい。管路7および10を経て返送された1中の化合物は、その内で形成する静平衡に相応して変換され、その際、実施上、副生成物を生成しないので、本発明による方法の全收支において、実施上、使用される出発物質の定量変換およびブチルアルデヒドに対して90%を上回るTMP形成の選択率という結果になる。

上記の処理方法に対して選択的に、本発明による方法において、有利に、管路5を経て（反応）段階1から流出される反応混合物を蒸留装置6の代わりに相分離装置6aに供給し、かつこの相分離装置中で二相の反応流出液を水相および有機相に分離するようにして進められてもよい。この処理方法は、特に、反応段階1からの反応混合物が2つの液体層を

10

20

30

40

50

生じる場合に有利であり、これは通常の場合である。これに対して、1からの反応流出液が均質な液状で存在する場合には、従って、例えば、水の添加により二相が新しく形成されてもよい。本発明による方法の結果のための(分離)段階の相分離装置6a中での有機相および水相の定量的な分離は強制的ではないので、使用すべき相分離装置の技術に特に技術的要求に属さない、すなわち、通常、液-液分離に使用される相分離装置、例えばUllmann's Encyclopaedia der technischen Chemie, 第4版, 第2巻, 560~565頁, Verlag Chemie, Weinheim 1972に記載されているもの、例えば沈降容器、遠心分離機または相分離を改善するための内蔵部材を備えた塔、例えば目皿塔または充填塔、しかし回転する内蔵部材を有する塔も使用することができる。

相分離の際に得られた、実質的な成分としてEA、未反応ブチルアルデヒドおよび少量のアミン触媒、FA、MMB、水およびDMBを含有する有機相は、再び(反応)段階1へ返送され、実質的な成分としてDMB、少量のMMBならびにFAおよびアミン触媒を含有する水相は、(後反応-蒸留)段階9に供給される。蒸留装置6の代わりに、相分離装置6aを使用する場合には、相分離の際に得られた有機相は、蒸留装置6の使用の際の低沸点分と同様の方法で、および水相は、高沸点塔底生成物と同様の方法で、別の処理工程で更に処理されることができる。

個別には、本発明による方法の実施の際に、これは図2に基づく好ましいおよび/または選択的な実施態様のもとで、例えばn-BAおよびFAからのTMPの製造のために、略示的に説明されるようにして有利に行われる。図2における装置が直接に相応する限り、このために同じ符号が使用される。

この出願明細書の目的のために、「前反応器」として単純に特徴付けられている前接続された反応器17は、管路18および19を経て、新鮮なFAは、有利に水溶液の形で、本方法の運転時間の間に、不变の運転条件の調節に必要な、新鮮な第三アミン触媒が計量供給される限り、管路20および/または23を経て図1による(分離)段階6から返送される、未反応n-BAおよびFAならびに形成されたEAを、水およびアミン触媒の他に実質的な成分として含有する低沸点分、ならびに管路10を経て図1による(後反応-蒸留)段階9から返送された、場合により同様に依然としてアミン触媒を含有するFA/水混合物と反応される。

前反応器17中で、エダクトは、例えば次のモル比で存在しうる:n-BA:EAのモル比は、調節されるn-BA変換率または蒸留装置21および28で調節される還流比に強く左右され、1:1000~1000:1であり;(n-BA+EA)/FAのモル比は、一般に1:0.01~1:50、好ましくは1:2~1:20であり、第三アミンの量は、通常、反応混合物のpH値が5~12、好ましくは6~11であるように選択される。

水中の有機成分の溶液の全濃度は、前反応器17中で、一般に5~60重量%、好ましくは10~45重量%である。反応は、一般に5~100、好ましくは15~80の温度で実施され、かつ滞留時間は、-温度に依存して-一般に0.25~1.2時間に調節される。

実質的な成分として未反応FAおよびn-BA、EA、MMBおよびDMBならびにアミン触媒および水を含有する前反応器17からの流出液は、管路63を経て、攪拌釜、管状反応器または有利に攪拌釜カスケードであつてよい(反応)段階1に供給される。(反応)段階1において、管路3を経て新鮮なn-BAおよび必要な場合には1における静平衡またはpH値を調節するために、付加的にアミン触媒が管路4を経て計量供給される。攪拌釜カスケードを使用する場合には、カスケードの最初の攪拌釜のみ、一部の攪拌釜または全部の攪拌釜は、n-BAまたは第三アミンで、管路3または4を経て充てんされる。第三アミンの添加は、通常、pH値が再び、5~12、有利に6~11であるようにして行われる。管状反応器の使用の際に、反応管の長さに関連して所望のpH範囲に調節するために、管の様々な位置でアミン触媒が後供給ができる。

1において新鮮に添加されるn-BAと、前反応器17中に後から供給されるFA量とのモル比は、有利に1:2~1:5、好ましくは1:2~1:3.5である。依然として前

10

20

30

40

50

反応器 17 からの流出液中に過剰に存在する FA が、(反応)段階 1において n - BA と反応して実質的に DMB に変換される。前反応器 17 および(反応)段階 1において導入される第三アミン触媒の量は、(反応)段階 1において導入される n - BA に対して、通常、0.001~0.2、好ましくは 0.01~0.07 当量であり、すなわち、アミンは触媒量で使用される。水性反応混合物中の有機成分の全濃度は、一般に 5~60 重量%、好ましくは 10~45 重量%である。反応は、一般に 5~100、好ましくは 15~80 の温度で実施される。滞留時間は、- 温度に依存して - 通常、0.25~1.2 時間に調節される。

実質的に DMB、少量の MMB および EA、過剰の FA、少量の未反応 n - BA、水およびアミン触媒を含有する(反応)段階 1 からの流出液は、管路 5 を経て(分離)段階 6 に供給され、これは図 1 の説明で詳述されるように構成されていてよいし、または選択的に次に詳述されるように前接続されていてよく、その際、図 2 における符号 6 を有する括弧により含まれる装置および反応器の全ては、定義によれば図 1 による(分離)段階 6 に相当する(分離)段階 b)として適しているべきである。

(反応)段階 1 からの流出液は、(分離)段階 6 への導入の際に、まず最初に管路 5 を経て、例えば塔、薄層蒸発器またはサムベイ (Sambay) 蒸発器であってよい蒸留装置 21 に供給され、その中で、1 からの流出液は、塔頂を経てまたは蒸留装置 21 の上部から流出される低沸点分、および塔底生成物として生じるかまたは蒸留装置 21 の下部から除去される高沸点分に分離される。蒸留は、常法で、一般に 50~200、有利に 90~160 で、一般に 0.1~1.0 バール、有利に 0.5~5 バール、殊に大気圧で実施される。塔頂を経て、または蒸留装置 21 の上部から管路 22 を経て除去される低沸点分は、実質的な成分として、未反応 n - BA および FA、EA ならびに水およびアミン触媒を含有し、それに対して、塔底からまたは蒸留装置 21 の下部から流出する高沸点分は、実質的な成分として DMB、少量の MMB ならびに残留量の水、FA およびアミン触媒を含有する。21 から流出した高沸点生成物中の DMB の含有量は、一般に 5~90 重量%である。

蒸留装置 21 中で得られた高沸点混合物は、管路 24 および 8 を経て(後反応 - 蒸留)段階 9 へ供給され、それに対して、低沸点混合物は、完全にまたは部分流として管路 22 および 23 を経て、前反応器 17 へ返送されてもよいおよび / または管路 22 および 25 を経て、縮合後に、例えば攪拌釜、攪拌釜カスケードまたは管状反応器であってよい反応器 26 に供給されてもよく、そこで、一般に 10~100、有利に 15~80 で、一般に 0.25~1.2 時間の時間で後反応にかけ、その際、留出液中にあるアミン触媒は、留出液中にある成分 n - BA、EA および FA の反応を生じさせて DMB および MMB に変換させる。後処理反応器 26 からの流出液は、管路 27 を経て蒸留装置 28 へ導入され、蒸留装置 21 中での蒸留に類似して、再び低沸点分および高沸点分への留去が行われ、その際、低沸点分は管路 20 を経て再び前反応器 17 へ返送され、高沸点分は管路 29 および 8 を経て(後反応 - 蒸留)段階 9 中へ導入される。

蒸留装置 21 からの低沸点留出液の後反応 / 蒸留から上記の詳述された配列は、図面による(分離)段階 6 に相当する、(分離)段階 b)の範囲で、所望の場合には何度も繰り返されてもよい。(分離)段階 6 の範囲でのこの後反応 / 蒸留配列は、蒸留装置 21 からの低沸点分を、管路 22 および 23 を経て前反応器 17 への直接の還流のために、選択的または補充であってもよく、これは製造すべきポリメチロール化合物の種類に応じて、同等であってもよいし、または直接の還流に関連して有利であってもよい。(分離)段階 6 から低沸点分の前反応器 17 への還流は、本発明の有利な実施態様であり、- もちろん、(分離)段階 6 から返送された低沸点分の流れは、完全に、または部分流として、図面における(反応)段階 1 に相当する(反応)段階 a)へ直接に返送されてもよい。

本発明による方法の上記で詳述された前接続を使用するのに応じて、蒸留装置 21 から高沸点分は管路 24 および 8 を経て、または蒸留装置 21 および 28 に由来する、管路 24 および 29 を経て 1 つにまとめられた高沸点分は管路 8 を経て、図面において(後反応 - 蒸留)段階 9 に相当する、(後反応 - 蒸留)段階 c)の後処理反応器 30 に、高沸点混合

10

20

30

40

50

物中に含有する M M B と F A とを反応させて D M B に変換させるのを完全にするために供給される。

蒸留装置 2 1 の代わりに、図 2 に基づいて説明された方法の前接続の場合に、層分離装置 2 1 a が使用される場合に、従って、その化学組成がほぼ、図 1 の説明の際に記載されている組成に相当する、層分離の際に得られた有機相で、別の処理段階において、蒸留装置 2 1 の使用の際に生じた低沸点分と同じような方法で処理されることができ、2 1 a における相分離の際に生じた水相は、別の処理段階において、蒸留装置 2 1 の使用の際に生じた高沸点塔底生成物と類似の方法で更に処理ができる。

例えば攪拌釜または有利に攪拌釜カスケードまたは管状反応器であってよい後処理反応器 3 0 において、高沸点混合物は、一般に 0 . 1 ~ 5 時間、有利に 0 . 5 ~ 3 時間の時間で、一般に 3 0 ~ 2 0 0 、有利に 4 0 ~ 1 5 0 に加熱される。その際、高沸点混合物中に常に依然として触媒的に作用する量で含有されるアミン触媒が、調節された後反応温度で、実施上、M M B と依然として高沸点混合物中に存在する F A または場合により管路 1 5 を介して付加的に導入される F A とを完全に反応させて D M B への変換を生じさせる。部分的に、高沸点混合物中の F A は、M M B および D M B に結合されたヘミアセタールの形で存在し、それから、F A はこの触媒による後処理および / または熱による後処理の過程で除去され、それにより、F A は M M B および D M B の変換のために再び使用される。高沸点混合物が管路 1 4 を経て、塩基、有利にアルドール化の際に使用される第三アミン触媒の添加下で、5 ~ 1 2 、好ましくは 6 ~ 1 1 の pH 値にし、ついで上記の温度範囲で 20 处理される場合には、反応器 3 0 中の高沸点分の上記の後処理および後反応は、促進されることができ、所望の場合には、温かみな条件下で実施されることができる。低分子量第三アミンの代わりに、このためには、ポリマー第三アミン、例えば塩基性イオン交換樹脂が使用されることができる。

後反応反応器 3 0 からの流出液は、管路 3 2 を経て蒸留装置 3 3 、例えば薄層蒸発器またはサムベイ (Sambay) 蒸発器へ送り、そこで高沸点 D M B 、および実質的な成分として F A 、水、アミン触媒および場合により新たに形成された E A を含有する低沸点分を蒸留により分離し、その際、低沸点分を塔頂を経て、または蒸留装置の上部から除去し、管路 1 0 を経て例えば前反応器 1 7 および / または所望の場合には直接に (反応) 段階 1 に返送されることができ、その際、塔底からまたは管路 1 1 を経て蒸留装置 3 3 の下部から高沸点 D M B は管路 6 2 を経て、水素を予め供給した水素添加反応器 1 2 へ導入される。所望の場合には、蒸留は、実質的に水を含有する部分流を濃縮し、除去されるようにして接続されることができる。

今やほぼ D M B を除いて、反応生成物として含有し、D M B の含有量が 2 0 ~ 9 5 重量% 、好ましくは 3 0 ~ 7 5 重量% である、3 3 からの高沸点生成物は、水素添加反応器 1 2 中で接触水素添加される。水素添加触媒としては、特に、銅含有担持触媒、例えば国際特許出願公表番号 W O 9 5 / 3 2 1 7 1 に記載されているものが適している。同様に、触媒は、例えばこれは欧州特許出願公開第 4 4 4 4 4 号、同第 4 4 4 1 2 号またはドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 9 5 7 5 9 2 号明細書に記載されているものが適している。水素添加は、有利に連続的に、例えば触媒積重ね物で充てんされた反応管中で行われ、その際、反応溶液は、触媒積重ね物に関連して、例えば流動運転法または転移流の範囲で導入され、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 9 4 1 6 3 3 号または同第 2 0 4 0 5 0 1 号明細書中に記載されている。反応流出液の部分流が、場合により冷却下に返送され、再び触媒固定層を経て導入されることが有利でありうる。同様に、水素添加を、幾つかの、次々に接続された反応器中で、例えば 2 ~ 4 個の反応器中で実施することも有利であり、その際、個々の反応器中で、後の反応器の前に、水素添加反応が、例えば 5 0 ~ 9 8 % の部分変換率まで実施されてはじめて後の反応器で水素添加を完全なものにされる。その際、先行する反応器からの水素添加留出液を、後続の反応器への導入前に、例えば冷却装置を用いて、または冷ガス、例えば水素もしくは窒素の噴出により、または冷たい反応溶液の部分流の導入により冷却することも有利である。

水素添加温度は、一般に、5 0 ~ 1 8 0 、好ましくは 9 0 ~ 1 4 0 にある。水素添加 50

圧として、一般に 10 ~ 250 バール、好ましくは 20 ~ 120 バールが使用される。水素添加は、不活性溶剤の添加下で実施することができる。溶剤としては、環状エーテル、例えば THF またはジオキサンならびに非環式エーテル、同様に低分子アルコール、例えばメタノール、エタノールまたは 2 - エチルヘキサノールが使用可能である。

その他では、任意の水素添加法を使用することができ、かつ水素添加触媒を使用することができ、例えば、アルデヒドの水素添加には、常用の、標準文献に詳細に記載されている。

こうして得られた粗 TMP は、常法で蒸留することにより精製されることがある（記載されていない）。

本発明による方法は、有機溶剤または可溶化剤の添加または未添加で実施されることがある。溶剤または可溶化剤の添加は、特に、出発物質として長鎖アルデヒドの使用の際に、有利なものとして示すことができる。溶剤の使用により、本発明による方法の個々の蒸留の際に形成された低沸点化合物を有する適当な低沸点共沸混合物は、場合によりエネルギー消費をこの蒸留の場合に、低下されることができるおよび / または、高沸点化合物から低沸点分の留去を軽減されることができる。

溶剤として、例えば環式および非環式エーテル、例えば THF、ジオキサン、メチル - 第三ブチルエーテルまたはアルコール、例えばメタノール、エタノールまたは 2 - エチルヘキサノールが適している。

前反応器、上記の（反応）段階、（分離）段階および（後反応 - 蒸留）段階において上記の個々に記載された反応は、一般に 1 ~ 30 バール、有利に 1 ~ 15 バール、特に好ましくは 1 ~ 5 バールの圧力で、有利に、当該の反応系の固有圧下で実施されることがある。

新規方法は、実施上、カルボニル基に対して 位にメチレン基を有するすべてのアルカナールが使用可能である。出発物質として、直鎖状もしくは分枝鎖状であってもよいし、または脂環式基を含有していてもよい、2 ~ 24 個の C 原子を有する脂肪族アルデヒドを使用することができる。同様に、カルボニル基に対して 位にメチレン基を有することを前提として、出発物質としてアル脂肪族 (araliphatic) アルデヒドが使用されることがある。出発物質として、一般に C 原子 8 ~ 24 個を有する、有利に C 原子 8 ~ 12 個を有するアラルキルアルデヒド、例えばフェニルアセトアルデヒドが使用される。好ましくは、C 原子 2 ~ 12 個を有する脂肪族アルデヒド、例えば 3 - エチル - 、 3 - n - プロピル - 、 3 - イソプロピル - 、 3 - n - ブチル - 、 3 - イソブチル - 、 3 - 第二ブチル - 、 3 - 第三ブチル - ブタナールならびに相応する - n - ペンタナール、 - n - ヘキサナール、 - n - ヘプタナール； 4 - エチル - 、 4 - n - プロピル - 、 4 - イソプロピル - 、 4 - n - ブチル - 、 4 - イソブチル - 、 4 - 第二ブチル - 、 4 - 第三ブチル - ペンタナール、 - n - ヘキサナール、 - n - ヘプタナール； 5 - エチル - 、 5 - n - プロピル - 、 5 - イソプロピル - 、 5 - n - ブチル - 、 5 - イソブチル - 、 5 - 第二ブチル - 、 5 - 第三ブチル - n - ヘキサナール、 - n - ヘプタナール； 3 - メチルヘキサナール； 3 - メチルヘプタナール； 4 - メチルペンタナール、 4 - メチルヘプタナール、 5 - メチルヘキサナール、 5 - メチルヘプタナール； 3 , 3 , 5 - トリメチル - n - ペンチル - 、 3 , 3 - ジエチル - ペンチル - 、 4 , 4 - ジエチルペンチル - 、 3 , 3 - ジメチル - n - ブチル - 、 3 , 3 - ジメチル - n - ペンチル - 、 5 , 5 - ジメチルヘプチル - 、 3 , 3 - ジメチルヘプチル - 、 3 , 3 , 4 - トリメチルペンチル - 、 3 , 4 - ジメチルヘプチル - 、 3 , 5 - ジメチルヘプチル - 、 4 , 4 - ジメチルヘキシル - 、 4 , 5 - ジメチルヘキシル - 、 3 , 4 - ジメチルヘキシル - 、 3 , 5 - ジメチルヘキシル - 、 3 , 3 - ジメチルヘキシル - 、 3 , 4 - ジエチルヘキシル - 、 3 - メチル - 4 - エチルヘキシル - 、 3 , 3 , 4 - トリメチルヘキシル - 、 3 , 4 , 4 - トリメチルヘキシル - 、 3 , 3 , 4 - テトラメチル - ペンチルアルデヒド； 殊に C₂ ~ C₁₁ - n - アルカナールである。

特に好ましくは、出発化合物として、アセトアルデヒドがペンタエリトリットの製造に、

10

20

30

40

50

プロピオンアルデヒドがトリメチロールエタンの製造に、n - BA が TMP の製造に、および n - ペンタナールがトリメチロールブタンの製造に使用される。

アルカナールの代わりに、式 I V の化合物、例えばアクリロレイン、例えばアクリルアルデヒド(アクリロレイン)；2 - メチルアクリルアルデヒド、2 - エチルアクリルアルデヒド、2 - プロピルアクリルアルデヒド、2 - ブチルアクリルアルデヒド、2 - ペンチルアクリルアルデヒド、2 - イソプロピルアクリルアルデヒド、2 - イソブチルアクリルアルデヒド、2 - ヘキシリアルデヒド、2 - ヘプチルアクリルアルデヒド、2 - ドデシルアクリルアルデヒド、2 - ペンタデシルアクリルアルデヒド、2 - メトキシアクリルアルデヒド、2 - エトキシアクリルアルデヒド、2 - プロポキシアクリルアルデヒドまたは2 - ブロキシアクリルアルデヒドも使用されることができる。この中では、2 - メチルアクリロレイン、2 - エチルアクリロレインおよび2 - プロピルアクリロレインが好ましい。同様に、アクリロレインは、有利に、ペンタエリトリットの生産に使用されることができる。10

冒頭に記載された式 3 から得られるようにして、一般式 I V のアクリロレインの使用の際に、使用物質として、相応する飽和アルデヒドの使用の場合より少ない 1 当量の FA が、一般式 I I の化合物への完全な反応のために必要とされる。

第三アミンとして、これらの適性に関連してアルデヒドとホルムアルデヒドとの縮合のための公知のアミン、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 2813201 号および同第 2702582 号明細書に記載されているものが当てはまる。特に好ましくは、トリ - n - アルキルアミン、例えばトリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミンおよび殊にトリメチルアミンである。20

本発明による方法は、出発アルデヒドならびにホルムアルデヒドに対する高い収率に優れており、かつアミン触媒の極めて僅かな損失をもたらす。相対的に低い pH 値の場合の処理に基づき、カニツツアーロ反応が行われず、それによりカップリング生成物としてのギ酸塩の形成が回避される。

実施例

例 1 ~ 4 : バッチ式処理方法

例 1

n - ブチルアルデヒド 288 g (4 モル) を、10 % ホルムアルデヒド 3000 g (10 モル) および 45 % トリメチルアミン 26 g (0.2 モル) と 25 °C で 5 時間攪拌した。その後、反応溶液中に、n - BA 0.7 モル (n - BA の変換率 = 82.5 %) および EA 0.5 モル (EA に対する選択率 = 15 %) が見出された。反応溶液を濃縮し、その際、常圧でサムベイ (Sambay) 蒸発器 (140 °C) により低沸点分 10 ml / h および水の供給で留去した。留出液 1195 g および缶出液 2119 g が得られ、これを新しくサムベイ (Sambay) 蒸発器で濃縮した。これは留出液 795 g および缶出液 1324 g に相当した。この缶出液を 3 回サムベイ (Sambay) 蒸発器で濃縮した。留出液 494 g および缶出液 830 g が得られた。集めた留出液 (2484 g) を 30 °C で 5 時間攪拌し、さらにサムベイ (Sambay) 蒸発器 (140 °C) で蒸発させることにより濃縮した。これから、缶出液 1435 g および留出液 1049 g が得られ、これを例 2 に記載されているようにして更に処理した。30

n - BA または EA を含有していない、得られた、集められた缶出液 (DMB 溶液 2265 g、pH 4.1) を、連続的に水素添加した。このために、反応溶液を水素と一緒に、30 バールの圧力で、90 °C に加熱した、Cu として計算して銅 2.5 重量 % および SiO₂ 7.5 重量 % を含有し、国際特許出願公表番号 95/32171 による方法により製造された SiO₂ 上の銅触媒 100 ml を充填された管状反応器中へポンプ供給した。水素添加すべき溶液を、触媒積重ね物に関連する流動法により導入し、圧力下に反応流出液の一部を、反応器中へ返送した (循環運転方法)。供給に相当する量を反応器から連続的に取り出し、放圧し、受け器に集めた。40

集めた水素添加流出液を、引続き蒸留した。低沸点分を定量ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて集め、オリゴマー、例えばジトリメチロールプロパンまたは TMP - EA - TMP 三量体を包含する中間沸点生成物、TMP および高沸点縮合生成物を除去した：50

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	25,6	2,9	2,5	8,3	375	8
mol	0,8	0,04	0,03	0,08	2,8	0,06

(MeOH : メタノール ; n - BuOH : n - ブタノール ; Me - BuOH : 2 - メチルブタノール ; 10
 ジオール : 3 - エチルプロパンジオール - 1 , 3 ;
 TMP : トリメチロールプロパン ; TMP 当量としての高沸点縮合生成物)

水素添加流出物中の n-BA
 または FA の等量に対して*)

TMP-収率(n-BAに対して):	70 %	90 %	
収率(FAに対して):	56 %	84 %	20

*)等量の定義	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合生成物
n-BA	-	1	1	1	1	1
FA	1	-	1	1	2	2

例 2

例 1 からの残留している留出液 (1049 g) に、 FA 9 モルを含有する水溶液 1951 g および 45 % トリメチルアミン 26 g (0.2 モル) を添加し、混合物を 30 で 3 時間攪拌した。これに n - プチルアルデヒド 288 g (4 モル) を添加し、混合物を 30 で 4 時間攪拌した。その後、例 1 に記載されているようにして蒸留により後処理した。例 3 に記載されているようにして再び処理される留出液 873 g 、および水素添加および例 1 に類似の蒸留後に次の組成の生成物が得られる缶出液 2441 g (DMB 溶液) が得られた :

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	28	3	3	11	429	10
mol	0,9	0,04	0,034	0,1	3,2	0,075

使用物質に
 対して

水素添加流出物中の
 等量に対して*)

収率(n-BAに対して):	80 %	92,7 %
収率(FAに対して):	71 %	84 %

例 3

例 2 からの留出液 873 g に、 FA 9 モルを含有する水溶液 2127 g および 45 % トリメチルアミン 26 g (0.2 モル) を添加し、混合物を 30 で 3 時間攪拌した。その後、 n - プチルアルデヒド 288 g (4 モル) を添加し、更に、 30 で 4 時間攪拌し、引

続き、例 1 に記載されているように蒸留により後処理した。留出液 1096 g が得られ、これを例 4 に記載されているようにして再び処理し、DMB 溶液 2218 g を、水素添加および蒸留後に次の生成物組成を供給した：

20

分析法	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	32	2,5	4	10	476	15
mol	1	0,033	0,045	0,096	3,55	0,11

収率(n-BAに対して) :	使用物質に 対して	水素添加流出物中の 等量に対して
	88,7 %	92,5 %
収率(FAに対して) :	78,8 %	84 %

例 4

例 3 からの留出液 1096 g に、まず最初に FA 8.5 モルを含有する水溶液 1904 g および 45 % トリメチルアミン 26 g (0.2 モル) を添加し、混合物を 30 °C で 5 時間攪拌した。その後、n-ブチルアルデヒド 288 g (4 モル) を添加し、更に 30 °C で 5 時間攪拌した。例 1 に記載されているような蒸留による後処理後に、留出液 1150 g が得られ、これは更に処理されてもよい。缶出液として生じた DMB 溶液 2164 g は、水素添加および蒸留後に、次の量の生成物が生じた：

分析法	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	35	2	2,5	15	482	20
mol	1,1	0,027	0,03	0,14	3,6	0,15

収率(n-BAに対して) :	n-BA または FA の 使用物質に対して	水素添加流出物中の 等量に対して
	90 %	91,2 %
収率(FAに対して) :	84,7 %	82 %

例 1 ~ 4 に関連して累積されたものは、次の割合で得られる：

n-BA の使用量 FA の使用量 NMe₃ の使用量

1152 g (16 モル) 9558 g (36.5 モル) 104 g (0.79 モル)

留出液中に（還流のために）残留する： n-BA 1.75 当量および FA 5.1 当量

20

30

40

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	120,6	10,4	12	44,3	1762	53
mol	3,76	0,14	0,136	0,426	13,15	0,4

	n-BAまたはFAの 使用物質に対して	n-BAまたはFAの 反応生成物に対して	10
収率(n-BAに対して):	82,2 %	92,3 %	
収率(FAに対して):	72 %	83,7 %	

次の実験を、図3に略示的に説明されているような実験室用装置中で実施した。実験室用装置は、3つの加熱可能な溢流管37および38により、互いに結合された攪拌釜34、35および36からなるカスケードから構成されており、これはそれぞれ1000m¹の収容能力を有していた。攪拌釜36の溢流を、直接に溢流管39により、サムベイ(Sambay)蒸発器40の上部に導入し、そこで蒸留により低沸点塔頂生成物および高沸点塔底生成物に分離した。塔頂生成物を、管路41を経て縮合後に(記載されていない)後反応器42、500m¹の収容能力を有する加熱可能な攪拌釜に供給し、これから、液体の反応混合物から溢流管43を経て直接に第二のサムベイ(Sambay)蒸発器44の上部に導入した。サムベイ(Sambay)蒸発器44において、こうして得られた反応混合物を蒸留により低沸点の塔頂生成物および高沸点の塔底生成物に分離し、塔頂生成物を管路45を経て縮合後に(記載されていない)、カスケードの攪拌釜34に供給した。サムベイ(Sambay)蒸発器40および44の塔底流出液を、管路46および47を経て除去し、集め、管路48を経て、ストレージ容器(記載されていない)中に導入した。こうして集められた塔底流出液を、非連続的に、例えば個々に例において記載されているように、更に処理した。攪拌釜34を、外側に管路45の返送流により管路49および50を経てFA溶液およびアミン触媒NR₃で充てんした。n-BA供給は、管路51を経て、攪拌釜35へと行う。

20

20

30

例5～7：連続的な処理法

例5

図3による装置は、第1表に記載されているようにして、エダクトを充てんし、上記の温度で運転した。MMB、DMBおよびFAの記載は、HPLC分析を用いて測定され、重量%で記入されている。

第1表

	g/h	g [24 h]	MMB		DMB		FA	
			[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
n-BA	17	408						
FA	28,4	681,6						
H ₂ O	66,3	1590						
NMe ₃	0,6	16,8						
H ₂ O	1,55	37,2						
還流	204	4896						
流出物路 46	31,9	765						
流出物路 47	82	1969						
Σ 流出物路 46+47		2734	1,9	52,2	24,8	680	13	357
収率	n-BA に対して FA に対して		9		91		-	
			2,25		45,4		52,4	
装置	R34	R35	R36	R42	S40	S44		
T [°C]	30	31	45	45	155	125		

R: 搅拌釜

S: サムベイ(Sambay)蒸発器

10

20

管路 48 からの流出液 (2734 g) を、集め、非連続的に大気圧で缶出液 1025 g までおよび留出液 1709 g が得られるまで蒸留した。ホルムアルデヒド 297 g を含有する低沸点留出液を、搅拌釜 34 に返送した。ホルムアルデヒドのこの量は、表 1 に記載された量を平衡化するために除去されてよい。こうして得られ、一つにまとめられた塔底生成物を、例 1 に記載されているようにして水素添加し、流出液を蒸留した：

MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
------	--------	---------	------	-----	--------------

分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	62	-	2,5	47	678	14
mol	2,06	-	0,03	0,45	5,06	0,1

30

収率(n-BAに対して) : 89,3 %

収率(還流を含むFAに対して) : 78,9 %

例 6

図 3 による装置は、第 2 表に記載されているようにしてエダクトを充てんし、記載された温度で運転した。

第2表

	g/h	g [24 h]	MMB		DMB		FA	
	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
n-BA	25	600						
FA	26,1	626,4						
H ₂ O	60,9	1462						
NMe ₃	1	24						
H ₂ O	1,2	28,8						
還流	200	4800						
流出物路 46	39,5	947						
流出物路 47	74,8	1794						
Σ 流出物路 46+47		2741	2,4	65	37,2	1020	5,1	140
収率	n-BA に対して FA に対して		7,6 3		92,4 73,7		-	22
装置	R34	R35	R36	R42	S40	S44		
T [°C]	35	35	50	40	155	125		

R: 搅拌釜

S: サムベイ(Sambay)蒸発器

管路 48 からの流出液 (2741 g) を、連続的にサムベイ (Sambay) 蒸発器 (150 °C、大気圧) を経てポンプ供給した (15 ml/h)。塔底生成物 1506 g および留出液 1235 g が生じた。ホルムアルデヒド 105 g を含有する留出液を、搅拌釜 34 に返送した。ホルムアルデヒドのこの量は、表 2 に記載された量の収率の計算のために引かれている。

こうして得られ、一つにまとめられた塔底生成物を、例 1 に記載されているようにして水素添加し、流出液を蒸留した：

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	38	-	5	60	1022	14
mol	1,2	-	0,057	0,58	7,6	0,1

収率(n-BAに対して) : 91,2 %

収率(還流を含むFAに対して) : 87,4 %

例 7

図 3 による装置は、第 3 表に記載されているようにしてエダクトで充てんし、記載された温度で運転した。

10

20

30

第3表

	g/h	g in 24 h	MMB		DMB		FA	
	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
n-BA	50	1200						
FA	62,5	1500						
H ₂ O	187,5	4500						
NMe ₃	1,64	39,4						
H ₂ O	2	48						
還流	345	8280						
流出物路 46	104,2	2500						
流出物路 47	199,4	4785						
Σ 流出物路 46+47		7285	2,8	204	26,6	1936	7,7	560
収率	n-BA に対して FA に対して		12 4		88 58,6		-	37,3
装置	R34	R35	R36	R42	S40	S44		
T [°C]	34	37	46	50	165	140		

R: 搅拌釜

S: サムベイ (Sambay) 蒸発器

管路 46 および 47 からの、集められ、一つにまとめられた流出液 (7285 g) を、45 % トリメチルアミン溶液 43 g と、40 °C で 3 時間搅拌した。これにより、1 % の MMB の含有量に低下し、DMB の含有量が 28.7 % に上昇した。引続き、後反応溶液は、連続的にサムベイ (Sambay) 蒸発器 (150 ml / h) を経てポンプ供給された (15 m l / h)。塔底生成物 4027 g および留出液 3301 g が得られた。ホルムアルデヒド 480 g を含有する留出液を、反応釜 34 に返送した。ホルムアルデヒドのこの量は、表 3 に記されている量から除去することができる。

こうして得られた塔底生成物を、例 1 に記載されているようにして水素添加し、流出液を蒸留した。

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	89	-	17,5	97	2010	67
mol	2,8	-	0,2	0,93	15	0,5

収率(n-BAに対して): 90 %

収率(還流を含むFAに対して): 88 %

例 8

これらの例の実施のために、例 5 ~ 7 のために使用された実験室用装置を、図 4 に略示されているようにして改造した。改造された実験室用装置は、既に記載されている（例 5 ~ 7）、搅拌釜 34、35 および 36 からなるカスケードおよび溢流管 37、38 および 39 およびサムベイ (Sambay) 蒸発器 40 から構成されていた。搅拌釜 36 の溢流を、直接に溢流管 39 によりサムベイ (Sambay) 蒸発器 40 の上部に導入し、そこで蒸留により、成分として実質的に n-BA、FA、EA および水を含有する低沸点塔頂生成物、および高沸点塔底生成物に分離した。塔頂生成物を、連続的に管路 52 を経て、縮合後に（記載されていない）搅拌釜 34 に返送した。サムベイ (Sambay) 蒸発器 40 からの高沸点塔底生成物を、連続的に管路 53 を経て、新鮮なトリメチルアミン触媒 (45 % 水溶液) の添加後に、管路 54 を経て後反応器 55 である加熱され、充てん体 (2.5 mm ラシヒリング) で充てんされた、空容量 1000 ml を有する管状反応器に供給した。後反応器 55 の流出液は、連続的に管路 56 を経て、サムベイ (Sambay) 蒸発器 44 の上部で得られ、

10

20

30

40

50

そこで蒸留により、実質的に E A、 F A、トリメチルアミンおよび水から構成される低沸点塔頂生成物、および高沸点塔底生成物に分離された。低沸点塔頂生成物を、連続的に管路 5 7 を経て、縮合後に（記載されていない）攪拌釜 3 4 に返送し、これに対して高沸点塔底生成物を、管路 5 8 を経て、ストレージタンク 5 9 に集め、そこから管路 6 0 を経てその後の水素添加に取り出した。外から、管路 5 2 および管路 5 7 の返送流で、攪拌釜 3 4 は、管路 4 9 または 6 1 を経て新鮮な F A 溶液または n - B A で、および管路 5 0 を経て、4 5 % 水溶液の形で新鮮なトリメチルアミン触媒で充てんされた。

エダクトおよび触媒の供給された量は、サムベイ (Sambay) 蒸発器 4 0 および 4 4 からの塔底生成物からの流出液の量および第 4 表の後者の流出液の組成と同様に、まとめられている。M M B、D M B および F A の含有量は、H P L C を用いて測定され、重量 % で記載されている。個々の攪拌釜およびサムベイ (Sambay) 蒸発器中で使用される温度は、同様に第 4 表中で見出される。サムベイ (Sambay) 蒸発器中の蒸留は、大気圧で実施された。

第 4 表

管路を介しての供給		g/h	g [24 h]	MMB [%]	MMB [g]	DMB [%]	DMB [g]	F A [%]	F A [g]
61	n-BA	50	1200						
49	F A	57,3	1275						
	H ₂ O	133,5	3208						
50	NMe ₃	1,02	24,5						
	H ₂ O	1,25	30						
54	NMe ₃	1,02	24,5						
	H ₂ O	1,25	30						
	塔底 流出物 S40	500	12000						
	塔底 流出物 S44	245,3	5888	0,5	29	35,5	2090	7	415
	収率 n-BA に対して F A に対して			1,7 0,62		95 69			30,2
	装置	R34	R35	R36	R55	S40	S44		
	T [°C]	35	50	60	55	140	140		

R: 攪拌釜

S: サムベイ (Sambay) 蒸発器

ストレージタンク 5 9 からの塔底生成物を、例 1 に記載されているようにして水素添加し、流出液を蒸留した：

	MeOH	n-BuOH	Me-BuOH	ジオール	TMP	高沸点縮合 生成物
分析法	GC	GC	GC	重量分析	重量分析	重量分析
g	445	.	10	40	2077	25
mol	13,9	.	0,11	0,4	15,5	0,19

収率(n-BAに対して): 93 %

収率(F Aに対して): 68 %

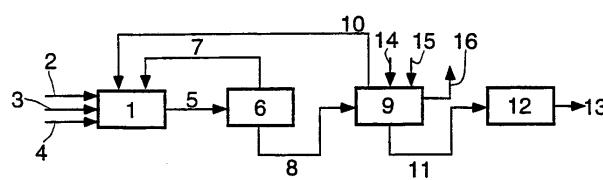
10

20

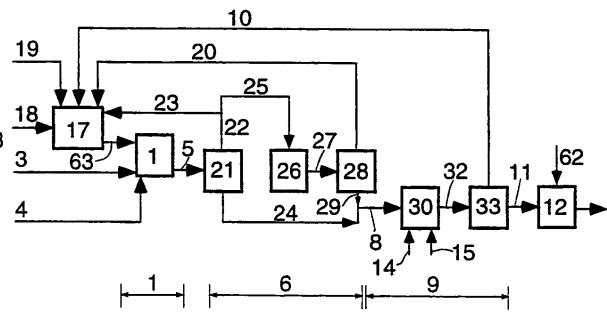
30

40

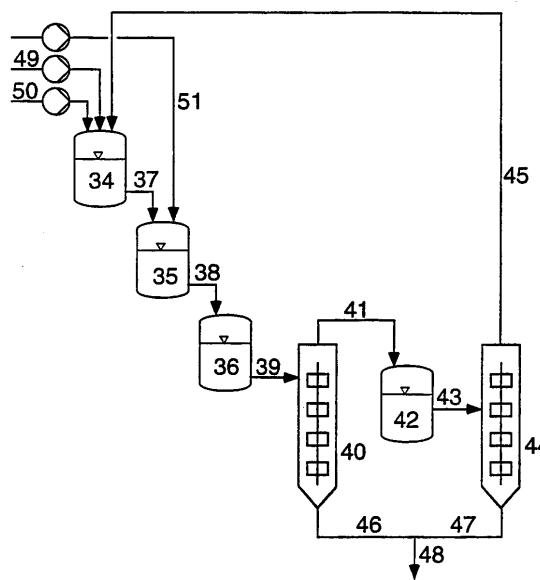
【図1】
FIG.1



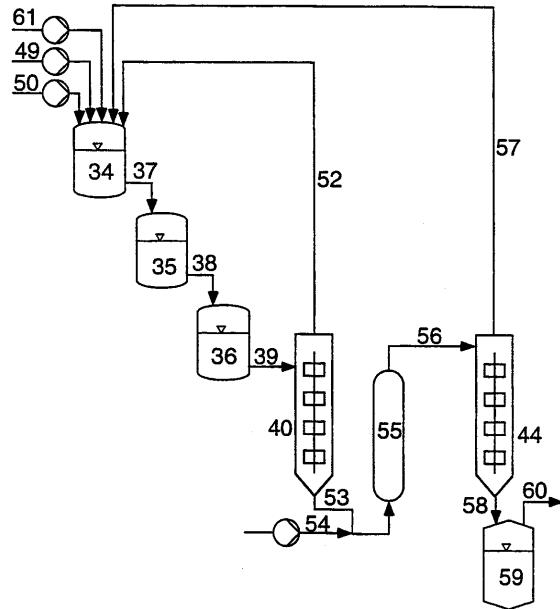
【図2】
FIG.2



【図3】
FIG.3



【図4】
FIG.4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 07B 61/00 (2006.01) C 07B 61/00 300

(72)発明者 デトレフ クラツツ
ドイツ連邦共和国 D 6 9 1 2 1 ハイデルベルク エッケナー シュトラーセ 2
(72)発明者 アヒム シュタムマー
ドイツ連邦共和国 D 6 7 2 5 1 フラインスハイム ブットシュテッター シュトラーセ 6
(72)発明者 ゲルハルト シュルツ
ドイツ連邦共和国 D 6 7 0 6 9 ルートヴィッヒスハーフェン ウーラントシュトラーセ 5
5
(72)発明者 ギド フォイト
ドイツ連邦共和国 D 6 9 1 9 8 シュリースハイム ツエントグラーフェンシュトラーセ 4
1

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 英国特許出願公開第0 1 5 3 5 8 2 6 (G B , A)
特開昭6 1 - 0 1 8 7 4 1 (J P , A)
特開昭5 1 - 0 6 8 5 1 4 (J P , A)
特公昭3 8 - 0 2 3 1 5 9 (J P , B 1)
特開平0 9 - 2 9 5 9 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 45/00 - 49/92