

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—99544

⑮ Int. Cl.³
C 07 C 47/14
45/00
45/51

識別記号

庁内整理番号
7824—4H
7824—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ クロロアセトアルデヒドの製法

加古川市新神野 8 丁目11—7

⑯ 特 願 昭55—176176

⑰ 発 明 者 加藤邦興

明石市魚住町西岡714—1

⑱ 出 願 昭55(1980)12月12日

⑰ 発 明 者 木村成夫

⑲ 発 明 者 畑啓之

姫路市飾磨区今在家1044

加古川市上荘町国包189—1

⑱ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

⑲ 発 明 者 河村昌男

兵庫県加古郡播磨町宮西346番
地の1

明石市東朝霧丘18—10

⑲ 発 明 者 西忠昭

明 細 書

1. 発明の名称 クロロアセトアルデヒドの製法

法。

2. 特許請求の範囲

(8) 添加した塩素のモル数を越えない当量数のアルカリを連続的に少なくとも2回に分割して添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(1) 酢酸ビニルを塩素と反応させてクロロアセトアルデヒドを製造するに際し、副生する塩化水素をアルカリで中和することを特徴とするクロロアセトアルデヒドの製法。

(9) 添加した塩素のモル数を越えない当量数のアルカリを断続して分割添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(2) アルカリがアルカリ金属化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(10) アルカリで中和した後蒸留して高濃度の製品を得る特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) アルカリ金属化合物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲(2)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酢酸ビニルを塩素化してクロロアセトアルデヒドを製造する方法の改良に関するものである。

(4) アルカリがアルカリ土類金属化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。

クロロアセトアルデヒドは有機工業薬品あるいは医薬品の原料として用いられる有用な物質である。

(5) アルカリ土類金属化合物が水酸化カルシウムである特許請求の範囲(4)記載の方法。

(6) 酢酸ビニルと塩素との反応を水溶媒中で行なう特許請求の範囲(1)記載の方法。

従来クロロアセトアルデヒドを製造する方法としては、酢酸ビニルを塩素化する方法が知られている。(特公昭29-8027, Czech. 122819

(7) アルカリを塩化水素に対して0.7~1.2倍当量添加して中和する特許請求の範囲(1)記載の方

(1967))とところがこれらの方法で生成したクロロアセトアルデヒドを含む反応液は常温で放置したりすると生成したクロロアセトアルデヒドが変質して収率が低下してしまう。このような現象について本発明者らはその原因について種々検討を加えた結果、次の表1に示す知見を得た。

試験 NO. 1 ~ NO. 4 は 40°C において 7 時間クロロアセトアルデヒドと他の物質を共存させ、その影響を調べたものである。

表 1

試験 NO.	クロロアセトアルデヒド (g)	水 (g)	塩化水系 (g)	食塩 (g)	酢酸 (g)	クロロアセトアルデヒド 残存率 (%)
1	10.0	12.0	4.7	0	7.7	61
2	10.0	13.4	3.3	0	7.7	84
3	10.0	16.7	0	0	7.7	100
4	10.0	9.2	0	7.5	7.7	100

すなわち 反応系に存在する他の物質がクロロアセトアルデヒドに与える影響について研究の結果塩化水系の存在がクロロアセトアルデヒドに影響

性を考慮すると水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムの使用が望ましい。

アルカリの添加量としては、塩化水系に対して 0.7 ~ 1.2 倍当量、好ましくは 0.85 ~ 1.0 倍当量用いる。この添加量以下の量ではクロロアセトアルデヒドの収率低下をきたし、これ以上多く添加しても不経済である。

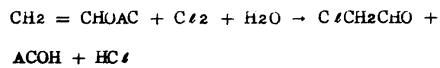
酢酸ビニルと塩素とを反応させる場合、溶媒中で塩素化反応を行うこともできるし、無溶媒で塩素化した後加水分解して目的物を得ることもできるが、水溶媒中で酢酸ビニルと塩素とを反応させる方法が望ましい。

アルカリを添加する方法は導入する塩素の当量を越えない範囲で連続的あるいは断続的に添加することができる。

しかしながら終始連続的に添加すると熟成が進行せず、収率が低下するので連続的に少なくとも 2 回に分割して添加するか、あるいは断続して分割添加するのが望ましい。すなわち略々 1/2 以下

を与え、その残存率を低下させることがわかり本発明に到達した。

本発明の目的は工業的に収率よくクロロアセトアルデヒドを製造するにあり、その要旨は、酢酸ビニルを塩素と反応させてクロロアセトアルデヒドを製造するに際し、下記の如く副生する塩化水系をアルカリで中和することを特徴とするクロロアセトアルデヒドの製法である。



本発明で使用するアルカリとは、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれた少なくとも 1 種であり、それらの具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等である。

これらアルカリ化合物の中では取扱いおよび経

の当量を連続して添加した後、熟成を待つて更に残量を連続して分割添加するか、あるいは当量を越えない量のアルカリを 2 以上に分割しておいてそれぞれ時間をおいて断続的に一括添加する方法が好ましい。

本発明では酢酸ビニルと塩素とを反応させてクロロアセトアルデヒドを生成させ、副生する塩化水系を速やかに除去するためにアルカリを添加して塩化水系を中和してアルカリの塩化物とすることによりクロロアセトアルデヒドの変質による収率低下を防止することができる。

中和により生成した塩化物は浮別により分離し、母液を蒸留することにより高収率で高濃度のクロロアセトアルデヒド水溶液が得られる。

実施例 1

酢酸ビニル 86g (1.0 モル)、水 120g および 1 規定の塩酸 1.5g を 500ml 容積の四つフラスコに仕込み、10°C に冷却して攪拌下に塩素 71g (1.0 モル) を 1.5 時間に亘つて導入した

後、40℃で1時間熟成した。得られた反応液276gの中に、クロロアセトアルデヒド70.7g(0.90モル)、塩化水素35.2g(0.966モル)、酢酸59.6g(0.993モル)およびアセトアルデヒド3.5g(0.08モル)が含まれていた。

この反応液をそのまま使用した試料をAとする。

試料Aに含まれる塩化水素と当量の水酸化ナトリウムで中和した液を試料Bとする。試料AおよびBを使用して加熱実験した結果を表2に示す。

この結果から試料BはAに比べて熱安定性が良いのがわかる。

表 2

試料	加熱条件		クロロアセトアルデヒド 残存率 (%)	備考
	温度 (℃)	時間 (h)		
A	常温	504(21h)	65	淡黄色
"	60	10	75	褐色不溶物有
"	90	4	20	黒褐色タール化
B	常温	504(21h)	100	無色
"	60	10	100	"
"	90	4	98	"

g(5.0モル)を7時間に亘つて導入し、さらに40℃で1時間熟成して反応液1380gを得た。

得られた反応液に3%NaOH水溶液585g(4.83モル)を徐々に滴下し、生成した食塩を分別した。

母液中のクロロアセトアルデヒドは373g(4.75モル)であった。この母液を単蒸留(浴温60℃, 150mmHg)して、食塩、酢酸および水を除くか減少させた後、30mmφ×900mmのヒーター付蒸留カラム(4φ×6φ×6mmの磁性ラシリング充填)を使用して還流比5で150mmHgの減圧下に蒸留して、bp54~56℃の留分397gおよびbp56~58℃の留分、124gを得た。

前者は75%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、後者は45%クロロアセトアルデヒド水溶液であった。

クロロアセトアルデヒドの純分換算収率は、酢酸ビニルに対して90.6%であった。

実施例2~10

実施例1と同様にして得た反応液を反応液中に含まれる塩化水素と当量の中和剤で中和した液を60℃で10時間加熱処理した結果を表3に示す。

表 3

実施例	中和剤	クロロアセトアルデヒド残存率 (%)
2	Na ₂ CO ₃	100
3	NaHCO ₃	98
4	Li ₂ CO ₃	99
5	K ₂ CO ₃	100
6	MgCO ₃	96
7	CaCO ₃	98
8	NaOH	100
9	Ca(OH) ₂	99
10	KHCO ₃	98

実施例11

酢酸ビニル430g(5.0モル)、水600gおよび1規定の塩酸7.5gを2ℓ容積の四つ口フラスコに仕込み、実施例1と同様に操作して、塩素355

比較例1

3%NaOH水溶液を添加しなかつたことおよび反応生成液を16時間放置したことを除いて、実施例11と同様の操作により、酢酸ビニルを塩素化して362g(4.61モル)のクロロアセトアルデヒドを含む溶液を得、これを蒸留してbp54~56℃の留分298gおよびbp56~58℃の留分82gを得た。この反応におけるクロロアセトアルデヒドの純分換算収率は酢酸ビニルに対して66.3%であった。

実施例12

実施例11と同様にして得られた母液を実施例11と同じ蒸留カラムを使用して、還流比2で150mmHgの減圧下bp54~60℃の留分670gを取り、この留分をさらに同じ蒸留カラムを使用して、150mmHgの減圧下還流比5でbp54~56℃の留分445gを得た。

得られた留分は75%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、クロロアセトアルデヒドの純分換

算収率は酢酸ビニルに対して85%であつた。

比較例 2

~~実施例 1 2~~において33% NaOH 水溶液を使用しなかつたことおよび塩素化により生成した反応液を16時間放置したことを除いて実施例 12 と同じ操作をして bp 54 ~ 56°C の留分 288 g を得た。この留分は75%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、クロロアセトアルデヒドの純分換算収率は酢酸ビニルに対して55%であつた。

実施例 13

33% NaOH 水溶液 195g (1.61 モル) を、塩素を導入してから30分後に3時間に亘つて滴下し、40°C で1時間熟成した後、33% NaOH 水溶液 390g (3.22 モル) を徐々に滴下する以外は実施例 11 と同様に操作して、bp 54 ~ 56°C の留分 402g (75%クロロアセトアルデヒド水溶液) および bp 56 ~ 58°C の留分 128g (45%クロロアセトアルデヒド水溶液) を得た。~~クロロアセトアルデヒド水溶液)を得た。~~クロロアセ

トアルデヒドの純分換算収率は酢酸ビニルに対して91.5%であつた。

実施例 14

33% NaOH 水溶液 195g (1.61 モル) を1時間毎に3分割で添加し、さらに33% NaOH 水溶液 390g (3.22 モル) を30分毎に3分割で添加した以外は実施例 11 と同様にして、bp 54 ~ 56°C の留分 400g および bp 56 ~ 58°C の留分 126g を得た。クロロアセトアルデヒドの純分換算収率は酢酸ビニルに対して90.9%であつた。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 松 本 堅