

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3726315号  
(P3726315)

(45) 発行日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(24) 登録日 平成17年10月7日(2005.10.7)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C07C 69/716**  
**B01J 27/02**  
**B01J 31/02**  
**C07C 67/60**  
**C07C 67/62**

C O 7 C 69/716 Z  
 B O 1 J 27/02 X  
 B O 1 J 31/02 1 O 3 X  
 C O 7 C 67/60  
 C O 7 C 67/62

請求項の数 9 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-171789  
 (22) 出願日 平成7年7月7日(1995.7.7)  
 (65) 公開番号 特開平9-20723  
 (43) 公開日 平成9年1月21日(1997.1.21)  
 審査請求日 平成13年1月18日(2001.1.18)

(73) 特許権者 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 大野 孝衛  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 佐藤 治代  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 審査官 山田 泰之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケトン酸エステルの精製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルを含む混合物を、酸共存下に加熱することを特徴とするケトン酸エステルの精製法。

【請求項2】

ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルのエステル残基が同一であることを特徴とする請求項1記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項3】

ケトン酸エステルが - ケトン酸エステルであり、かつオキシ酸エステルが - オキシ酸エステルであることを特徴とする請求項1または2記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項4】

ケトン酸エステルがピルビン酸エステルであり、かつオキシ酸エステルが乳酸エステルであることを特徴とする請求項3記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項5】

酸が硫酸、芳香族スルホン酸および脂肪族スルホン酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項6】

酸をオキシ酸エステルに対して1モル%～500モル%共存させることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項7】

10

20

ケトン酸エステルとオキシ酸エステルの重量比が1000/1から5/1であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項8】

加熱する温度が30～90であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載のケトン酸エステルの精製法。

【請求項9】

ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルのエステル残基が炭素数1～6のアルキル基であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載のケトン酸エステルの精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【産業上の利用分野】

本発明は、ケトン酸エステルの精製方法に関するものであり、更に詳しくはケトン酸エステルとオキシ酸エステルを含む混合物からケトン酸エステルを精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ケトン酸エステルは医薬品、農薬、アミノ酸、香料などの原料および中間体として有用な化合物である。

【0003】

ケトン酸エステルは、相当するオキシ酸エステルの酸化により製造される。

【0004】

20

たとえば、乳酸エステルの酸化によるピルビン酸エステルの工業的製法は古くから知られている。例えばバナジウム、モリブデン、リン及び酸素を必須成分として含有する固体触媒に、乳酸エステルおよび酸素を含むガスを接触させる方法（特開昭52-39624号公報）が挙げられる。

【0005】

しかしながら、これらの製造方法では生成物のケトン酸エステル中には未反応オキシ酸エステルが含有されている。たとえば、ピルビン酸エステルと乳酸エステルは沸点が近接しており、通常の蒸留精製では高純度のケトン酸エステルを得る事は非常に難しい。

【0006】

一方、ケトン酸エステルは工業用原料として極めて高純度のものが要求されており、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルを分離する試みが多数なされている。例えば、ピルビン酸エステルと乳酸エステルの混合物を水の存在下に蒸留する事により精製する方法（特開昭59-225144号公報）が知られている。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記のピルビン酸エステルと乳酸エステルの混合物を水の存在下に蒸留する方法は、充填物を充填した精留塔を装着した精留装置にピルビン酸エステルと乳酸エステルの混合物を仕込み、ピルビン酸エステルを水との共沸混合物として留出させ、一方の乳酸エステルは缶残として残す事により精製するものであるが、留出したピルビン酸エステルは水溶液であり、ピルビン酸エステルを単離するには、改めてピルビン酸エステルと水の共沸混合物から適当な溶媒で抽出するか、或いは水を適当な溶媒との共沸により除去しなければならず、必ずしも有利な方法とはいいがたい。

40

【0008】

従って、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルの混合物から、高純度のピルビン酸エステルを単離する工業的に有利な方法が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らはケトン酸エステルとオキシ酸エステルの混合物からケトン酸エステルを精製する方法について鋭意検討した結果、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルを含む混合物を酸共存下に加熱すると、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルの分解速度が異

50

なることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルを含む混合物を、酸共存下に加熱することを特徴とするケトン酸エステルの精製法である。

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明における、ケトン酸エステルとは1分子内にカルボニル基とカルボキシル基を含んでいる酸をアルキルエステルで交換したものであり、ピルビン酸エステル、ベンゾイルギ酸エステル、フェニルピルビン酸エステルなどの - エステル酸エステル、アセト酢酸エステル、プロピオニル酢酸エステル、ベンゾイル酢酸エステルなどの - ケトン酸エステル、レブリン酸エステル、 - ベンゾイルプロピオン酸エステルなどの - ケトン酸エステルなどを挙げることができる。

10

【0013】

また、オキシ酸エステルとは、1分子内にカルボキシル基と水酸基を含んでいる酸をアルキルエステルで交換したものであり、グリコール酸エステル、乳酸エステル、ヒドロアクリル酸エステル、 - オキシ酪酸エステル、グリセリン酸エステル、リンゴ酸エステル、酒石酸エステル、クエン酸エステルなどの脂肪族オキシ酸エステル、サリチル酸エステル、m - オキシ安息香酸エステル、p - オキシ安息香酸エステル、没食子酸エステル、マンデル酸エステル、トロパ酸エステルなどの芳香族オキシ酸エステルが挙げられるが、本発明では、酸化によりケトン酸になる脂肪族オキシ酸エステルが重要である。

20

【0014】

ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルを含む混合物は、いかなる混合物でも使用できる。たとえば、オキシ酸エステルの気相酸化によりケトン酸エステルを製造し、未反応のオキシ酸エステルを含む混合物、オキシ酸を酸化してケトン酸を製造し、未反応のオキシ酸を除くことなくエステル化を行なった混合物、さらにグルコース発酵により得たピルビン酸などのケトン酸に不純物として乳酸などのオキシ酸が含まれているものをエステル化して得た混合物などが使用できる。

【0015】

また、ケトン酸エステルおよびオキシ酸エステルを含む混合物に、反応を阻害しない化合物が共存していても構わない。

30

【0016】

さらに、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルの混合比は、特に限定されないが、精製の効率を考慮すると、ケトン酸エステルが多く含まれる混合物が好ましい。特に好ましくはケトン酸エステルとオキシ酸エステルの重量比が1000 / 1 ~ 5 / 1である。

【0017】

また、ここで使用するケトン酸エステルとオキシ酸エステルのエステル残基は、いずれの構造でも構わないが、生産効率を考慮すると低級アルキル残基が好ましい。特に好ましくはメチルエステル残基、エチルエステル残基、プロピルエステル残基、ブチルエステル残基であり、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルのエステル残基が同一でも、異なってもよい。また、ケトン酸エステルとオキシ酸エステルのエステル残基が異なる場合には、ケトン酸エステルの方がオキシ酸エステルよりアルキル鎖の長いエステル残基である事が好ましい。

40

【0018】

本発明で使用される酸とは、ケトン酸エステルの分解速度を小さく、一方オキシ酸エステルの分解速度を大きくする酸であれば如何なる酸でも使用できる。H型の陽イオン交換樹脂、例えばナフィオン(デュポン製)、ダイアイオン PK208(三菱化成製)等が挙げられる。また、硫酸や塩酸等の鉱酸類、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、メタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸類が挙げられるが、好ましくはH型の陽イオン交換樹脂、硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の芳香

50

族スルホン酸類、メタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸類、特に好ましくは硫酸、トルエンスルホン酸である。酸の使用量はケトン酸エステルとオキシ酸エステルの混合物のオキシ酸エステルに対して1モル%～500モル%で、好ましくは20モル%～200モル%である。酸中の水の濃度は、ケトン酸エステルの分解を抑え、オキシ酸エステルを選択的に分解させるため、また、その水の除去を考慮し出来るだけ少ない方が望ましい。例えば硫酸の場合は98もしくは95%濃度品を、また、スルホン酸類の場合は1水和物品を使用すると良い。

**【0019】**

加熱温度は30～90が好ましく、さらに好ましくは50～80である。温度が低いと分解速度が遅く、生産効率が悪くなる。また、高いとオキシ酸エステルだけでなくケトン酸エステルの分解速度も速くなり、ケトン酸エステルの回収率が低下するので好ましくない。

10

**【0020】**

加熱する際は、実質的にケトン酸エステルとオキシ酸エステルの混合物だけで実施するのが好ましいが、本発明の目的をさまたげない溶媒などを加えて行なっても良い。

**【0021】**

加熱する際は、オキシ酸エステルの分解を促進するため、攪拌をするのが好ましい。

**【0022】**

酸の共存下に加熱することにより、オキシ酸エステルは加水分解して一般に固体のオキシ酸となるため、容易に分離することができる。

20

**【0023】**

本発明で得られたケトン酸エステルを高濃度に含む混合物から、ケトン酸エステルを単離するには、減圧蒸留法などが採用できる。

**【0024】**

以下実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0025】**

## 実施例1

200ml三口フラスコにピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が98/2の乳酸エチルが入ったピルビン酸エチル溶液100gと、95%硫酸1.15g(硫酸/乳酸エチルのモル比0.5)を仕込み、約70で1時間攪拌した。

30

**【0026】**

この液中のピルビン酸エチルと乳酸エチルをガスクロマトグラムで分析した結果、ピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が99.4/0.6であった。

**【0027】**

この液に炭酸水素ナトリウム1.87g(95%硫酸と当モル量)を加えた後、約6.0kPa、バス温度約80の条件下で、減圧蒸留し、ピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が99.4/0.6の高純度ピルビン酸エチルの留出液92gを得た。

**【0028】**

## 実施例2

200ml三口フラスコにピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が90/10の乳酸エチルが入ったピルビン酸エチル溶液100gと、95%硫酸5.73g(硫酸/乳酸エチルのモル比0.5)を仕込み、約70で1時間攪拌した。

40

**【0029】**

この液中のピルビン酸エチルと乳酸エチルをガスクロマトグラムで分析した結果、ピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が98.5/1.5であった。

**【0030】**

## 実施例3

実施例1の方法において95%硫酸を、p-トルエンスルホン酸1水和物2.11g(p-トルエンスルホン酸1水和物/乳酸エチルのモル比0.5)に代えた以外は同様の操作

50

を行なった結果、ピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が 99 / 1 であった。

【 0 0 3 1 】

比較例 1

実施例 1 の方法において 95 % 硫酸を、水に代えた以外は同様の操作を行なった結果、ピルビン酸エチルと乳酸エチルの重量比が 98 / 2 であった。

【 0 0 3 2 】

【 発明の効果 】

本発明の方法により、沸点が近接して蒸留分離が困難なケトン酸エステルとオキシ酸エステルを含む混合物を酸共存下に加熱する事で、高純度のケトン酸エステルを容易に製造する事ができ、製造コストの低減に大きく貢献できる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

// C 0 7 B 61/00

C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56) 参考文献 特開昭 5 9 - 2 2 5 1 4 4 ( J P , A )

特開昭 5 8 - 1 1 3 1 4 7 ( J P , A )

特開昭 5 6 - 0 6 1 3 2 8 ( J P , A )

特開平 0 6 - 3 4 5 6 8 3 ( J P , A )

特開平 0 1 - 2 5 4 6 4 0 ( J P , A )

特開昭 5 6 - 0 4 0 6 3 8 ( J P , A )

特開平 0 9 - 0 1 2 6 2 1 ( J P , A )

特開平 0 7 - 2 5 8 1 6 4 ( J P , A )

特開昭 6 0 - 1 8 4 0 5 0 ( J P , A )

特開平 6 - 1 7 2 7 5 ( J P , A )

特開平 5 - 3 3 9 2 0 8 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C07C 69/716

B01J 27/02

B01J 31/02 103

C07C 67/60

C07C 67/62

C07B 61/00 300