

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5693603号
(P5693603)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 29/80 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)C07C 29/80
C07C 31/20

Z

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-540377 (P2012-540377)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月22日 (2010.11.22)
 (65) 公表番号 特表2013-512210 (P2013-512210A)
 (43) 公表日 平成25年4月11日 (2013.4.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2010/067881
 (87) 國際公開番号 WO2011/064155
 (87) 國際公開日 平成23年6月3日 (2011.6.3)
 審査請求日 平成25年11月19日 (2013.11.19)
 (31) 優先権主張番号 102009047196.0
 (32) 優先日 平成21年11月26日 (2009.11.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 6-ヘキサンジオールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下工程

I) 1, 6 - ヘキサンジオールを含む混合物を準備する工程、

I I) 工程 I からの前記混合物を蒸留する工程、

I I I) 5 ppm 未満の窒素割合を有する 1, 6 - ヘキサンジオールを回収する工程、

I V) 1, 6 - ヘキサンジオールを含む混合物に含まれる窒素含有成分少なくとも 50 % を高沸性底部流と一緒に排出する工程、
を含み、

その際、工程 I I における蒸留の前及び / 又は間にカルボン酸及び / 又はエステル 500 ppm 超が含まれており、前記カルボン酸及び / 又はエステルは 1, 6 - ヘキサンジオールより高い沸点を有し、かつ 100 の温度で少なくとも 5 分間前記 1, 6 - ヘキサンジオールと接触する

1, 6 - ヘキサンジオールの製造方法。

【請求項 2】

1, 6 - ヘキサンジオールより高い沸点を有する前記カルボン酸及び / 又はエステルが工程 I I による蒸留前に混合物に添加される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記蒸留が酸素の非存在下で実施される請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記蒸留が 10 ~ 3000 mbar の範囲で実施される請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

工程 II) における蒸留がバッチ式に実施される請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

工程 II) における蒸留が連続的に実施される請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

工程 II) における蒸留がエステルの存在下で実施される請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、5 ppm 未満の窒素質量割合を有するヘキサンジオールが得られる 1,6 - ヘキサンジオールの製造方法、5 ppm 未満の窒素質量割合を有する 1,6 - ヘキサンジオール並びにポリマーの製造のための前記 1,6 - ヘキサンジオールの使用に関する。

【0002】

ポリウレタンの製造のために触媒量のアミンを有さない 1,6 - ヘキサンジオールに関する大きな需要があり、というのも、この触媒量のアミンは、ポリウレタンへの反応を妨げる著しい副生成物を生じるからである。 20

【0003】

D E 10112117 A 1 は、酸性及び / 又は塩基性イオン交換体の使用下での窒素含有化合物の除去方法を記載する。この窒素質量割合は、この場合に、C P R 値 (controlled polymerization rate) を用いて算出される。この精製方法は、酸性及び / 又は塩基性イオン交換体の使用が、高められたコストを生じるという欠点を有し、というのも、前記イオン交換体自体でコストを意味し、また同様に、その使用も溶媒の高められた使用量を意味し、というのも、イオン交換体は最終的にのみ使用可能であり、繰り返し再生されなくてはならないからである。生成物損失を回避するためには、イオン交換体の洗浄が必要であり、このことは、溶媒又は再生媒体の更なる使用を必要とする。標準条件下の 1,6 - ヘキサンジオールは固形であるので、イオン交換体での反応が概して可能になるよう、イオン交換体への供給は付加的に加熱されなくてはならない。従って、D 2 10 1112114 A 1 におけるポリアルコールの精製方法は著しい欠点を有する。さらに、D E 101112114 A 1 においては 1,6 - ヘキサンジオールからの窒素含有化合物の除去は記載されない。 30

【0004】

1,6 - ヘキサンジオールの製造では、相応するシクロ - C₆ - アルカン、アルコール、ケトン及び / 又は前記化合物の混合物から出発し、これらは硝酸の存在下で酸化され、かつ / 又は、この有機物質流の引き続く水抽出を伴う酸化に供せられる。 40

【0005】

1,6 - ヘキサンジオールでは、このように、例えばシクロヘキサノール及び / 又はシクロヘキサンから出発して硝酸を用いた酸化により獲得されるアジピン酸含有流が生成される。アジピン酸含有流とは、アジピン酸自体を、しかしながらそのエステルの形にあるアジピン酸も含有してよい流が理解される。酸化には、酸化により獲得されるアジピン酸も、前記アジピン酸を十分に分離した後に残っている混合物 (アジピン酸、グルタル酸及びコハク酸を含有) も使用できる。

【0006】

さらに、原則的に、アジピン酸又はアジピン酸含有物質流のための他の供給源も挙げることができ、これは前述の物質流と混合されてもよく、例えば、シクロヘキサンからシク 50

ロヘキサノール／シクロヘキサノン混合物への酸化及びこの有機物質流の引き続く水抽出によって得られるものである。

【0007】

通常は、前述の流は、シクロヘキサノール／シクロヘキサノンの酸化の場合に硝酸を用いた酸化により発生し、かつ窒素を含有する不純物を含有する。空気を用いたシクロヘキサンの酸化後に水抽出中にも不所望な副成分として窒素成分が見出される。

【0008】

この窒素化合物は、例えばニトロ基、アミド又はアンモニウムイオンとして存在できるが、エステル化されてもよいアジピン酸含有流の水素化の間にアミンを形成することができる。例えば、ニトロ化合物は直接的にアミン及び／又はアミドへと水素化されてよい。アンモニウムイオンは前記水素化の間に発生したアルコールをアミン化してよい。

【0009】

アミンは塩基性成分であり、かつ、1,6-ヘキサンジオール中では不所望なものであり、というのも、適用の際に不所望な特性を有するからである。そして、このアミンは例えばポリウレタンの製造の際に触媒的に作用してよく、この結果、正確に定義された特性を有する生成物の製造のためのプロセス制御は、全く可能でないか、困難である。全製造バッチを廃棄しなければならないこともあり得る。原則的に、このことはポリエステル又はポリエステルアルコールの製造の場合にも該当し、これらは次に再度イソシアナートを用いてウレタンへと反応させられる。

【0010】

1,6-ヘキサンジオール中に不所望なN含有化合物が塩基性に作用するアミンの形で存在するかどうかを確認するための一手段は、いわゆるCPR値 (controlled polymerization rate) の測定である。塩基性に作用するアミンの含有量は、以下述べるように、CPR値と連関しており、かつ、1,6-ヘキサンジオールを例に説明するように、決定されることができる：

1,6-ヘキサンジオール30gをメタノール中の水酸化カリウム溶液100ml(0.001mol/l)に溶解させ、15分間攪拌させる。この溶液を例えばMetrohm、Herisont社(イスラエル)のTitroporprocessor 682 TMを用いて0.01N塩酸を用いて終点まで電位差滴定する。このTitroporprocessor 682は、2つのpH電極、ガラス電極(3M KCl、Metrohm 6.0133.100)及びAg/AgCl/LiCl電極(アルコール、Metrohm 6.0726.100)を備えている。メタノール中の水酸化カリウム溶液(0.001mol/l)100mlからなる比較溶液を用いて、ブランク値を決定するために相応して進行させる。

【0011】

電位差滴定の両方の結果からCPR値が次のように決定される：

$$CPR = 10 \times (V1 - V2) \text{, 式中}$$

V1 ポリアルコール試料中の0.01N塩酸の消費、

V2 比較における消費(ブランク値)、そして、

10 JIS (Japan Industrial Standard) K 1557-1970に一致した計算係数

に相応する。

【0012】

例えば、CPR値10、すなわち、1gの0.01モーラーHClの総塩酸消費では、1,6-ヘキサンジオール中約5ppmのNが存在する。10のようなCPR値、すなわち、N含有率5ppmは、既に不所望に高いレベルであり、そして、後続のポリウレタン反応において既に著しい副反応を引き起こすことがある。

【0013】

従って、本発明の課題は、付加的な溶媒及び／又は酸性及び／又は塩基性イオン交換体に伴う高められた多重の手間及びコストを調達する必要なしに、10未満のCPR値を有

10

20

30

40

50

する 1, 6-ヘキサンジオールを製造することを可能にする方法を提供することである。

【0014】

前記課題は、以下工程

I) 1, 6-ヘキサンジオールを含む混合物を準備する工程、

II) 工程 I からの前記混合物を蒸留する工程、

III) 5 ppm 未満の窒素割合を有する 1, 6-ヘキサンジオールを回収する工程、
を含み、

その際、工程 II における蒸留の前及び / 又は間にカルボン酸及び / 又はエステル 500 ppm 超が含まれており、前記カルボン酸及び / 又はエステルは 1, 6-ヘキサンジオールより高い沸点を有し、かつ、 100 の温度で少なくとも 5 分間前記 1, 6-ヘキサンジオールと接触する

1. 6-ヘキサンジオールの精製方法により解決される。

【0015】

本発明の方法では、本発明の方法の工程 I から蒸留すべき混合物が、 1, 6-ヘキサンジオールの他に、 1, 6-ヘキサンジオール自体よりもより高い沸点を有するカルボン酸及び / 又はエステルをも含有することが必要である。このことは、工程 I) において使用される混合物が 1, 6-ヘキサンジオールの他に、 1, 6-ヘキサンジオールとより高沸性のエステルを形成するカルボン酸及び / 又はエステルを既に含有するか、又は、工程 II における蒸留の前及び / 又は間に、工程 I からの混合物に、 1, 6-ヘキサンジオールよりもより高い沸点を有する (高沸性物質) カルボン酸及び / 又はエステルが添加されるか、又は、 1, 6-ヘキサンジオールの一部とエステルへと反応させられ、この反応後に 1, 6-ヘキサンジオールよりもより高い沸点を有するカルボン酸及び / 又はエステルが添加されることによって達成されることができる。高沸性物質及びカルボン酸及び / 又はエステルからの混合物も使用でき、これは 1, 6-ヘキサンジオールと 1, 6-ヘキサンジオール自体よりもより高沸性のエステルを形成する。

【0016】

工程 II による当初の蒸留の前及び / 又は間に、このような高沸性物質又はカルボン酸及び / 又はエステル (1, 6-ヘキサンジオール自体とこのようなより高沸性のエステルを形成する) を添加する場合には、この蒸留は、 1, 6-ヘキサンジオールが留去される前に、前記高沸性物質及び / 又はより高沸性のエステルが工程 I からの混合物中の 1, 6-ヘキサンジオールと所定の間接触させられるように実施されなくてはならない。この接触時間は、蒸留の間に温度範囲 100 で少なくとも 5 分間でなくてはならない。好ましくは 10 分間の接触時間、特に好ましくは 15 分間の接触時間である。接触時間とは、 1, 6-ヘキサンジオールが高沸性物質及び / 又はより高沸性のエステルとこの塔内で液状又はガス状の状態で接触させられる時間が理解される。 1, 6-ヘキサンジオールを高沸性物質及び / 又はより高沸性のエステルと接触させなくてはならない接触空間は、塔全体並びにこれに付属する導管及び場合により蒸発器である。接触空間は、従って、塔内部の充填物、捕集器及び分配器、並びに、これらに付属する導管、塔底部も、場合によって接続している蒸発器及び蒸発器に対する導管も含む。

【0017】

接触時間の間の温度は 100 、好ましくは少なくとも 120 、特に好ましくは少なくとも 140 であることが望ましい。

【0018】

カルボン酸及び / 又はエステルは、場合によって工程 I からの混合物に工程 II による蒸留前に添加され、この場合に、アジピン酸、アジピン酸エステル、 6-ヒドロキシカプロン酸、 6-ヒドロキシカプロン酸エステルの群から選択されている。特に好ましくは、アジピン酸ジメチルエステル、 6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステル、アジピン酸 - 1, 6-ヘキサンジオールメチルエステル、アジピン酸 - ジ - 1, 6-ヘキサンジオールエステル、 6-ヒドロキシカプロン酸 - 1, 6-ヘキサンジオールエステル及び前記エステルの混合物の群から選択されているエステルである。

10

20

30

40

50

【0019】

1, 6-ヘキサンジオールと一緒ににより高沸性のエステルへと反応させられるカルボン酸及び／又はエステルの量は、添加される高沸性物質の量並びに添加される高沸性物質及びカルボン酸及び／又はエステルからの混合物（1, 6-ヘキサンジオールと一緒ににより高沸性のエステルへと反応させられる）の量と同様に、500 ppmの範囲にあり、好ましくはこの量は1000 ppm、特に好ましくは1500 ppm（蒸留すべき1, 6-ヘキサンジオールの量に対して）の範囲にある。

【0020】

蒸留の際の圧力は好ましくは5～3000 mbar absoluteである。本発明の方法の工程IIによる当初の蒸留が行われる前に、場合によって他の化合物が事前に留去されてよい。これは特に、1, 6-ヘキサンジオール自体よりも少なくとも50だけより低い沸点を有する化合物であり、易沸性物質と呼ばれる。好ましくは、前記易沸性物質は、メタノール、水、ジメチルエーテル、1-ヘキサノール及び1-メトキシ-6-ヒドロキシヘキサンの群から選択されている。易沸性物質の分離は、工程IIによる蒸留の上流に配置されている別個の塔中で行われてよい。易沸性物質の分離のための前記塔内では、この圧力は、例えばメタノール及び／又は水を分離することが望ましい場合には、200～3000 mbar absoluteであり、1, 6-ヘキサンジオールから高沸性物質及び／又はより高沸性のエステルを分離することが望ましい場合には、この蒸留の間の圧力は5 mbar、好ましくは10～500 mbar absolute、好ましくは20～300 mbar absolute、特に好ましくは30～200 mbar absoluteである。この蒸留はバッチプロセスとして又は連続的に行われることができ、但し、好ましくは、連続的運転であり、このことは特に1, 6-ヘキサンジオールを工業量で製造することが望ましい場合に当てはまる。

【0021】

窒素質量割合5 ppm未満を有する1, 6-ヘキサンジオールの製造には、アジピン酸から出発し、これは硝酸を用いたシクロヘキサノール及び／又はシクロヘキサンの酸化によって、シクロヘキサンをシクロヘキサノール／シクロヘキサン混合物へと酸化し、この有機物質流を引き続き水抽出することによって、又は、空気を用いてシクロヘキサンを酸化し、引き続き水抽出することによって、製造したものである。ここでは、この溶液中に含まれるアジピン酸は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、2-プロピルヘプタノール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリデカノール、ペンタデカノール又は前記アルコールからの混合物、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール及び1, 6-ヘキサンジオールの群から選択されるアルコールでエステル化される。特に好ましくはメタノール及び1, 6-ヘキサンジオールがエステル化される。この引き続く水素化は気相又は液相中で行われてよい。

【0022】

後続する水素化が気相中で行われることが望ましい場合には、メタノールがエステル化のためのアルコールとして好ましい。

【0023】

液相中で水素化されることが望ましい場合には、メタノールの他に1, 6-ヘキサンジオールも好ましい。

【0024】

この場合に、アルコールは、アジピン酸のカルボキシル基、及び、場合によって存在する、他の酸の他のカルボキシル基に対して少なくとも等モル量で使用される。しかし好ましくは、カルボキシル基1つにつきアルコールのモル過剰は少なくとも2である。

【0025】

この場合に、エステル化は添加した触媒なしに進行し、しかし、少なくとも酸変換率50質量%後に触媒を使用することが好ましい。これは例えば硫酸又はスルホン酸であって

10

20

30

40

50

よいが、酸性固体物質、例えばイオン交換体（大抵はスルホン酸ベース）であってもよい。

【0026】

発生する反応水は好ましくはエステル化の間に、例えば蒸留により分離される。この場合に、アルコールも飛沫同伴される。従って、アルコール・水・混合物を別個に蒸留し、このアルコールを返送することが好ましい。

【0027】

エステル化技術に応じて、アジピン酸ジアルキルエステルは既に水素化のためにすぐさま使用可能に発生でき、しかし、完全には反応していない酸を分離するために、なおアルコール及び水を分離しなくてはならないか又はアジピン酸ジアルキルエステルを蒸留により精製しなくてはならないこともあり得、前記酸は、廃棄されるか、又は好ましくは、不所望な成分の蓄積を回避するために場合によって少ないパーセンテージ分を排出しつつ、エステル化に返送される。この場合によって精製されるアジピン酸ジアルキルエステルは引き続き水素化される。

【0028】

これは液相又は気相中で好ましくはCu含有触媒に対して行われてよい。

【0029】

液相水素化では好ましくは100～330bar absoluteの圧力が適用され、好ましくは150～270barの加圧であり、気相中では5～100barの加圧が有用であり、特に好ましくは20～70barである。

【0030】

水素化搬出物中の水素化物がなおカルボキシル基、好ましくはエステルを含有することが好ましい。これは、例えばアジピン酸ジメチルエスエル、6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステル、アジピン酸-1,6-ヘキサンジオール-メチルエステル、アジピン酸ジ-1,6-ヘキサンジオールエステル及び/又は6-ヒドロキシカプロン酸-1,6-ヘキサンジオールエステルであってよい。アジピン酸ジメチルエステル及び/又は6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステルのみが又はほぼこれらのみがカルボキシル基含有化合物として水素化搬出物中にあることが望ましい場合には、1又は複数の後続の蒸留工程において、又は別個の工程において、このエステルから少なくとも完全にでなく1,6-ヘキサンジオールが留去されるように配慮されるべきである。本発明の方法によれば、このエステルは1,6-ヘキサンジオールと、1,6-ヘキサンジオール自体よりもより高沸性である相応するエステルへと温度100で反応させられる。この相応するより高沸性のエステルは、アジピン酸-1,6-ヘキサンジオール-メチルエステル、アジピン酸ジ-1,6-ヘキサンジオールエステル及び/又は6-ヒドロキシカプロン酸-1,6-ヘキサンジオールエステルの群から選択されている。この高沸性のエステルの含有量は、1,6-ヘキサンジオールの含有量に対して、少なくとも500ppm、好ましくは1000ppm、特に好ましくは1500ppmである。アジピン酸ジメチルエステル及び6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステルと1,6-ヘキサンジオールの反応は、純粋に熱によって、又は触媒的に作用する化合物、例えば酸又は塩基の存在によって、行うことができる。好ましくは、熱による変法は温度100であり、かつ、エステルと1,6-ヘキサンジオールの間の接触時間は少なくとも5分間でなくてはならない。好ましくは温度120並びに接触時間10分間である。

【0031】

好ましい一実施態様において、メチルエステルが水素化において使用された場合には、この接触時間前にメタノールが既に少なくとも50%蒸留により除去されている。好ましくは、これはメタノールの除去のための工程と組み合わせられ、この工程は工程IIによる当初の蒸留の上流に配置されている。

【0032】

1,6-ヘキサンジオール、高沸性物質、より高沸性のエステル及び場合によって易沸性物質を含有する物質混合物は、蒸留により分離される。好ましくはこの場合に、第1の

10

20

30

40

50

蒸留ユニット、例えば連続的に運転する塔中で、1, 6-ヘキサンジオールよりも低い沸点を有する化合物、例えば易沸性物質、例えばメタノールは蒸留により分離される。副生成物、例えば水及びジメチルエーテルは、この場合にメタノールと一緒に発生する。蒸留の場合に、このエネルギーは好ましくは塔の底部を介して導入され、例えば底部循環を介して導入される。底部の温度は少なくとも100であることが望ましい。塔への供給温度は20を超えて維持されることも好ましく、例えば、塔中のその熱エネルギーが一緒に利用されることができるように、水素化搬出物のレベルで発生する。1, 6-ヘキサンジオールの平均滞留時間は、前述の高沸性物質及びより高沸性のエステルと一緒にになって、この塔中で温度少なくとも100で少なくとも5分間である。この1, 6-ヘキサンジオール含有流は、好ましくは更なる塔中で5ppm未満の窒素質量割合を有する1, 6-ヘキサンジオールへと加工される。この場合に、例えば、分離壁塔又は側方取出部を有する塔が使用されてよく、この場合に、易沸性物質、例えば1-ヘキサノール、1-メトキシ-6-ヒドロキシ-ヘキサンが可能な限り少ない1, 6-ヘキサンジオールと一緒にになって頂部を介して留去され、同様に可能な限り少ない1, 6-ヘキサンジオールを含有する高沸性物質及び/又はより高沸性のエステルが底部を介して取り出され、そして、5ppm未満の窒素含有量を有する1, 6-ヘキサンジオールが液状又はガス状で側方取出部を介して取り出される。好ましくはこの1, 6-ヘキサンジオールは3ppm未満の窒素を含有する。この塔は100を超える底部温度及び5分間を超える滞留時間で運転される。窒素含有成分は少なくとも50%がこの高沸性底部流と一緒に排出される。

【0033】

10

側方取出部を有する塔の代わりに、2個の別個の塔を使用することもでき、その際、第1の塔中では易沸性物質は頂部を介して除去され、次に第2の塔中で1, 6-ヘキサンジオールから高沸性物質及び/又はより高沸性のエステルが留去される。少なくとも、両塔のうち第1の塔中には、底部において少なくとも100の温度が平均滞留時間少なくとも5分間で調節される。

【0034】

20

少量の1, 6-ヘキサンジオールの製造にはいわゆるバッチ塔も使用でき、ここでヘキサンジオールは不連続的に精製される。この場合に、まず易沸性物質がヘキサンジオールに対して分離され、その後で、1, 6-ヘキサンジオール自体が分離される。底部には高沸性物質及びより高沸性のエステルが残存し、これは窒素成分を含有する。

30

【0035】

更なる一変法は、水素化後に、カルボン酸及びエステル以外の、他のカルボキシル基含有成分を添加することである。この化合物は例えばアルデヒド及びケトンであり、これは1, 6-ヘキサンジオールと一緒に、1, 6-ヘキサンジオール自体よりもより高沸性である化合物を形成する。

【0036】

40

水が溶媒として使用される場合には、アジピン酸自体を水素化することが有用である。水素化触媒としては、そうすると、例えばCo、Re及びRu含有触媒である。ここでもカルボン酸及び/又はエステルに関する変換率は完全である必要はなく、そのため、カルボン酸及び/又はエステルの割合は水素化搬出物中で好ましくは500ppm超、特に好ましくは1000ppm超である。

【0037】

このようにして製造した1, 6-ヘキサンジオールは、窒素(N)含有率5ppm未満を有し、ジオールが使用される、ポリマーの製造のための全ての製造方法において使用できる。1, 6-ヘキサンジオールはN含有率5ppm未満だけを有するから、これによって、ポリマーは問題なく入手される。本発明による1, 6-ヘキサンジオールは好ましくはポリウレタン及びポリエステルの製造に使用される。ここで、1, 6-ヘキサンジオールはポリウレタンのためにジイソシアナート、例えばヘキサメチレンジイソシアナート、トルエン-2, 4-ジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート及び4, 4-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンと反応させられ

50

る。ポリエステルの製造には、本発明の 1, 6-ヘキサンジオールはジカルボン酸、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソホロン酸及びタル酸の存在下で使用される。

【0038】

実施例

実施例 1 :

硝酸を用いたシクロヘキサノール/シクロヘキサンの酸化の生成物として入手されるアジピン酸は、4 ppmの窒素含有率を有し、触媒としての酸性イオン交換体 (Amberlie IR 120) 及びメタノールを用いてアジピン酸ジメチルエステルへとエステル化される。

完全なエステル化及びイオン交換体並びに過剰量のメタノールの分離後に、エステルを蒸留し (18 mbar、沸点 115)、純度 99.98% でもって獲得される。この窒素 (N) 含有率はエステル中 4 ppm であった。アジピン酸ジメチルエステルを気相中で 60 bar 及び 195 ~ 210 で銅含有触媒に対して水素化する。この場合に触媒負荷は 1 時間あたり 0.15 kg のエステルフィード / リットル触媒である。この反応器はシャフト反応器であり、この反応器に蒸発器が前接続されており、この場合にフィード流は約 195 で水素ガス流を用いて蒸発される。この水素ガス流は、新鮮ガス (4.5 mol / mol アジピン酸ジメチルエステル) 及び循環ガス流 (約 80 mol 水素 / mol フィード流) から構成されている。反応器後にこのガス状混合物は冷却され、液状生成物が取り出される。このガス状搬出物を循環ガスコンプレッサーを用いて返送する。ガス流の少ない部分を排ガスとして排出させる。アジピン酸ジメチルエステル変換率は約 99.9% である。排ガス流によつていくらかのメタノールが失われた。集めた搬出物 (約 30 質量 % メタノール、約 6.8 質量 % 1, 6-ヘキサンジオール、約 0.5 質量 % 6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステル及び 0.06 質量 % 6-ヒドロキシカプロン酸ヘキサンジオール-エステル、約 0.3 質量 % ヘキサノール、0.1 質量 % アジピン酸ジメチルエステル、残分そのつど 0.1 質量 % 未満) は、N 含有率 5 ppm を有し、かつ、蒸留により後処理される。この場合にまず、主としてメタノールを底部温度 140 までで、そして圧力 1013 mbar absolute ~ 100 mbar で 1 時間のうちに除去する。残存する塔底物 (約 0.08 質量 % アジピン酸 - 1, 6-ヘキサンジオール - メチルエステル、0.02 質量 % アジピン酸ジ - 1, 6-ヘキサンジオールエステル、0.3 質量 % 6-ヒドロキシカプロン酸 - 1, 6-ヘキサンジオール) を 2 時間のうちに不連続的に蒸留塔 (1 m の充填体塔、還流比 5、空気進入なし) 中で 100 mbar absolute 及び約 185 の塔底温度で分別蒸留する。易沸性物質、例えば残存メタノール及びヘキサノールの分離後に 1, 6-ヘキサンジオールを蒸留収率約 90% において、純度 99.9% 及び N 含有率 1 ppm で獲得する。残存する塔底物中の N 含有率は 1.5 ppm である。

【0039】

比較例 1 :

実施例 1 を繰り返すが、水素化において付加的に第 2 の反応器を組み込む点で相違し、この反応器は規模及び内容において第 1 の反応器に相応し、かつ第 1 の反応器の後に貫流する。相応してこの触媒負荷を 0.75 に低下させる。アジピン酸ジメチルエステルに関する変換率は実質的に完全であり、メタノール及びヘキサンジオールの他に 6-ヒドロキシカプロン酸エステルがメチルジオールエステル及びヘキサンジオールエステルの形で 0.03 質量 % 未満の量で存在し、約 0.6 質量 % ヘキサノール、残分そのつど 0.05 質量 % 未満であった。この搬出物は再度 N 含有率 5 ppm を有する。実施例 1 におけるのと同様に 1, 6-ヘキサンジオールを更に後処理する。生じる 1, 6-ヘキサンジオールは N 含有率 5 ppm を有し、塔底生成物は 7 ppm を有した。

フロントページの続き

(72)発明者 ロルフ ピンコス
ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイム ビアケンタール 3アー

審査官 増山 慎也

(56)参考文献 特開2001-097904 (JP, A)
国際公開第01/034543 (WO, A1)
特表2000-505468 (JP, A)
特表2008-505154 (JP, A)
特開平04-202151 (JP, A)
特開平03-294327 (JP, A)
特表2001-523653 (JP, A)
特開平06-329567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/80