

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】令和3年7月26日(2021.7.26)

【公表番号】特表2020-527557(P2020-527557A)

【公表日】令和2年9月10日(2020.9.10)

【年通号数】公開・登録公報2020-037

【出願番号】特願2020-501326(P2020-501326)

【国際特許分類】

C 07 D 307/68 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 D 307/68

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】令和3年6月14日(2021.6.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

精製2,5-フランジカルボン酸(F D C A)経路生成物を製造する方法であって、F D C Aと5-ホルミルフランカルボン酸(F F C A)とを含むF D C A経路生成物を、不均一系還元触媒および溶媒の存在下、F F C Aをヒドロキシメチルフランカルボン酸(H M F C A)に還元するための反応混合物を形成させるのに十分な条件下において、水素と接触させて、精製F D C A経路生成物を得ることを含み、

前記精製F D C A経路生成物がF D C AおよびH M F C Aを含み、不純物としてのF F C Aの含有量が10モル%未満であり、不純物としての5-メチル-2-フロ酸(M F A)の含有量が10モル%未満であり、不純物としてのテトラヒドロフラン-2,5-ジカルボン酸(T H F D C A)の含有量が10モル%未満であること；

前記溶媒が、水と水混和性非プロトン性有機溶媒とを含む多成分溶媒であること；ならびに

前記不均一系還元触媒が、固体担体と、Cu、Ni、Co、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Rh、Os、Irおよびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される金属とを含むこと

を特徴とする方法。

【請求項2】

前記精製F D C A経路生成物におけるF D C Aの含有量が、モル純度で90%を超えることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】

前記精製F D C A経路生成物におけるF F C Aの含有量が、モル純度で5%未満であることを特徴とする請求項1または2の方法。

【請求項4】

前記精製F D C A経路生成物におけるM F Aの含有量が、モル純度で5%未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項の方法。

【請求項5】

前記精製F D C A経路生成物におけるT H F D C Aの含有量が、モル純度で0.9%未

満であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 6】

F F C A の還元により生成される H M F C A の収率が 25 % より高いことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 7】

前記固体担体が、炭素、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、A l₂O₃ およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 8】

前記不均一系還元触媒が助触媒をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 9】

前記助触媒が、T i、Z r、C r、M o、W、M n、R u、C u、Z n、S b、B i、S n、A u、A g、P b、T e およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項 8 の方法。

【請求項 10】

前記固体担体の表面積が 200 m² / g 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 11】

前記水混和性非プロトン性有機溶媒が、テトラヒドロフラン、グライム類、ジオキサン、ジオキソラン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトン、N - メチル - 2 - ピロリドン（「N M P」）、メチルエチルケトン（「M E K」）および - バレロラクトンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 12】

前記グライム類が、モノグライム（1, 2 - ジメトキシエタン）、エチルグライム、ジグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、エチルジグライム、トリグライム、ブチルジグライム、テトラグライムおよびポリグライム類からなる群から選択されることを特徴とする請求項 11 の方法。

【請求項 13】

水と前記水混和性非プロトン性有機溶媒の比率が 1 : 6 ~ 6 : 1 (v / v) の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 14】

F D C A 経路生成物中の前記不均一系還元触媒と F F C A の比率（重量%）が 1 : 0.001 ~ 1 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項の方法であって、

(a) フラン系酸化基質と酸化溶媒とを含む酸化供給原料を、不均一系酸化触媒の存在下、フラン系酸化基質を酸化させて F D C A 経路生成物を得るための反応混合物を形成させるのに十分な条件下において、酸素と接触させて、F D C A 経路生成物を生成させることをさらに含み、

前記 F D C A 経路生成物が、F D C A と F F C A とを含むこと；

接触工程 (a) の間、前記反応混合物に塩基が添加されないこと；

前記不均一系酸化触媒が、固体担体と貴金属とを含むこと；

前記不均一系酸化触媒が複数の細孔を含み、20 m² / g ~ 500 m² / g の範囲の比表面積またはこの範囲内の任意の数値で示される比表面積を有すること；および

請求項 1 に記載の溶媒と前記酸化溶媒が同一であること
を特徴とする方法。

【請求項 16】

前記フラン系酸化基質が、5 - (ヒドロキシメチル) フルフラール (H M F) 、ジホル

ミルフラン (D F F) 、ヒドロキシメチルフランカルボン酸 (H M F C A) およびホルミルフランカルボン酸 (F F C A) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 5 の方法。

【請求項 1 7】

前記酸化供給原料中の前記フラン系酸化基質の濃度が少なくとも 5 重量 % である請求項 1 5 または 1 6 の方法。

【請求項 1 8】

前記酸化供給原料中の前記フラン系酸化基質の濃度が少なくとも 10 重量 % であることを特徴とする請求項 1 7 の方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 5 ~ 1 8 のいずれか 1 項の方法であって、第 2 の酸化工程をさらに含み、該第 2 の酸化工程が、

(b) 第 2 のフラン系酸化基質と第 2 の酸化溶媒とを含む第 2 の酸化供給原料を、第 2 の不均一系酸化触媒の存在下、第 2 のフラン系酸化基質を酸化させて第 2 の F D C A 経路生成物を得るための第 2 の反応混合物を形成させるのに十分な条件下において、酸素と接触させて、第 2 の F D C A 経路生成物を生成させることを含み、

前記第 2 の F D C A 経路生成物が、F D C A と F F C A を含むこと；

(第 1 の) 接触工程 (a) において、第 1 の F D C A 経路生成物が生成され、該第 1 の F D C A 経路生成物が F D C A 経路の中間体化合物のみであるか、または F D C A 経路の中間体化合物および F D C A であること；

前記第 2 のフラン系酸化基質が第 1 の F D C A 経路生成物であること；

(第 2 の) 接触工程 (b) の間、前記第 2 の反応混合物に塩基が添加されないこと；ならびに

前記第 2 の不均一系酸化触媒が、第 2 の固体担体と、第 2 の貴金属とを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項の方法であって、99 % を超えるモル純度を有する F D C A を製造するために、精製 F D C A 生成物を結晶化させることをさらに含む方法。

【請求項 2 1】

前記方法が 150 以下の温度で実施されることを特徴とする請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 2 2】

精製 2,5-フランジカルボン酸 (F D C A) 経路生成物と、不均一系還元触媒と、多成分溶媒とを含む混合物であって、

前記精製 F D C A 経路生成物が F D C A および H M F C A を含み、不純物としての F F C A の含有量が 10 モル % 未満であり、不純物としての 5-メチル-2-フロ酸 (M F A) の含有量が 10 モル % 未満であり、不純物としてのテトラヒドロフラン-2,5-ジカルボン酸 (T H F D C A) の含有量が 10 モル % 未満であること；

前記不均一系還元触媒が、固体担体と、Cu、Ni、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Rh、Os、Ir およびこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される金属とを含むこと；ならびに

前記多成分溶媒が、水と水混和性非プロトン性有機溶媒とを含むことを特徴とする混合物。

【請求項 2 3】

水素をさらに含む、請求項 2 2 の混合物。

【請求項 2 4】

前記精製 F D C A 経路生成物における不純物としての 2,5-ジホルミルフラン (D F F) の含有量が 10 モル % 未満であることを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 の混合物。

【請求項 2 5】

前記 F F C A および F D C A の少なくとも一部が前記多成分溶媒に溶解していることを

特徴とする請求項2_2～2_4のいずれか1項の混合物。