

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7097394号
(P7097394)

(45)発行日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(24)登録日 令和4年6月29日(2022.6.29)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 227/40 (2006.01)	C 0 7 C 227/40
C 0 7 C 229/08 (2006.01)	C 0 7 C 229/08
C 0 7 C 211/07 (2006.01)	C 0 7 C 211/07
C 0 7 C 209/84 (2006.01)	C 0 7 C 209/84
C 0 7 C 55/21 (2006.01)	C 0 7 C 55/21

請求項の数 19 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-571663(P2019-571663)	(73)特許権者	516348647 ピタワークス アイピー エルエルシー アメリカ合衆国 08902 ニュージャ ージー州 ノースブランスウィック ブラ ックホースレーン 195
(86)(22)出願日	平成30年6月22日(2018.6.22)	(74)代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一
(65)公表番号	特表2020-526489(P2020-526489 A)	(74)代理人	100107319 松島 鉄男
(43)公表日	令和2年8月31日(2020.8.31)	(74)代理人	100125380 弁理士 中村 綾子
(86)国際出願番号	PCT/US2018/039132	(74)代理人	100142996 弁理士 森本 聡二
(87)国際公開番号	WO2019/005630	(74)代理人	100166268 弁理士 田中 祐
(87)国際公開日	平成31年1月3日(2019.1.3)		
審査請求日	令和3年6月3日(2021.6.3)		
(31)優先権主張番号	15/644,665		
(32)優先日	平成29年7月7日(2017.7.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	15/635,874		
(32)優先日	平成29年6月28日(2017.6.28)		

最終頁に続く

最終頁に続く

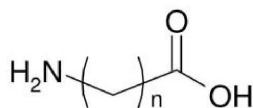
(54)【発明の名称】 長鎖アミノ酸および二塩基酸を分離する方法

(57)【特許請求の範囲】

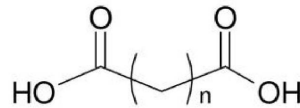
【請求項1】

以下の構造式の長鎖アミノ酸、長鎖二塩基酸、アルキルアミンおよびアルカン酸

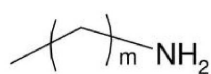
【化1】



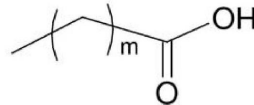
長鎖アミノ酸



長鎖二塩基酸



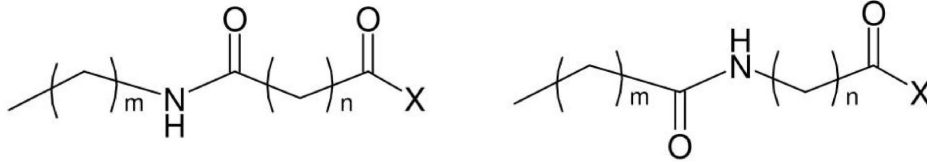
アルキルアミン



アルカン酸

を、これらのうち少なくとも2つが、下記構造式の混合アミド誘導体の水酸化アルカリ加水分解混合物中にあるところから分離する方法であって、

【化 2】



(式中、 m は0～10の整数であり、 n は6～20の整数であり、

X はORまたはNR₁R₂であり、ORはOH、C₁～C₈一価アルコールまたはC₁～C₈多価アルコールであり、R₁およびR₂は各々独立して水素またはC₁～C₈アルキル基である。) 10

(1) 蒸留、または抽出溶媒による抽出によって、前記アルキルアミンを前記混合アミド誘導体混合物の前記水酸化アルカリ加水分解の水溶液から回収するステップと、

(2) ステップ(1)の前記水溶液を冷却して、前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸のアルカリ塩の混合物を沈殿させるステップと、

(3) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物を固液分離より分離して、母液を得るステップと、

(4) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の各々を、前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物から分離するステップと、 20

(5) ステップ(3)の前記母液に酸を添加して、前記アルカン酸を得るステップと、を含む、方法。

【請求項 2】

前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物を0～40の温度で沈殿させる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物を15～25の温度で沈殿させる、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ(4)の前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の各々を前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物から分離するステップが、 30

(a) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物の水溶液または水性懸濁液に酸を添加して4～5の範囲のpHにし、前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の混合物を得るステップと、

(b) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記混合物を固液分離により分離するステップと、

(c) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記混合物を、アンモニア、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムまたはこれらの混合物に懸濁させて、前記長鎖二塩基酸をそのアンモニウム塩に変換するステップと、

(d) 前記長鎖アミノ酸を固液分離により分離して母液を得るステップと、 40

(e) ステップ(d)の前記母液に酸を添加して、前記長鎖二塩基酸を沈殿させるステップと

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ(4)の前記長鎖アミノ酸および前記二塩基酸の各々を分離するステップが、

(a) 抽出溶媒の存在下で、前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物の水懸濁液または水溶液に酸を添加するステップと、

(b) ステップ(a)の混合物を、前記長鎖アミノ酸の酸性塩を含有する水相と、前記長鎖二塩基酸を含有する抽出剤相とに分離するステップと、

(c) ステップ(b)の前記水相を塩基性剤で中和して前記長鎖アミノ酸を得るステップ 50

と、

(d) 前記抽出剤相を冷却して前記長鎖二塩基酸を結晶化させるステップと、

(e) 前記長鎖二塩基酸を固液分離により分離するステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ(4)の前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の各々を分離するステップが、
(a) 前記長鎖アミノ酸および前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の前記混合物を水性溶媒に懸濁または溶解するステップと、

(b) 冷却して前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩を結晶化させるステップと、

(c) 前記長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩の沈殿物を固液分離により分離して母液を得るステップと、

10

(d) ステップ(c)の前記沈殿物の水性懸濁液または水溶液に酸を添加して酸性 pH にして、前記長鎖二塩基酸を得るステップと、

(e) ステップ(c)の前記母液を蒸留して前記溶媒を回収し、酸を添加して前記溶液を中和して、前記長鎖アミノ酸を得るステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ(a)の前記水性溶媒が、水性メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モルヒネ、N-メチルモルヒネ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、およびこれらの2つ以上の混合物から選択される、請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 8】

ステップ(a)における前記水性溶媒が、水性エタノールである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ(a)が、20%~90%のエタノールを含有する水性エタノールで行われる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

ステップ(a)が、40%~70%のエタノールを含有する水性エタノールで行われる、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 11】

ステップ(5)で用いる前記酸が、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イセチオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、スルファミン酸、リンゴ酸、マレイン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、およびこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ(1)で用いる前記抽出溶媒が、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸オクチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、アニソール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、メチルテトラヒドロフラン、石油エーテル、シクロヘキサン、ジクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリフルオロメチルベンゼン、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、イソオクタノール、sec-オクタノール、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンおよびこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載

40

50

の方法。

【請求項 13】

前記長鎖アミノ酸が、9 - アミノノナン酸、11 - アミノウンデカン酸、13 - アミノトリデカン酸、またはこれらの組合せである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記長鎖アミノ酸が、11 - アミノウンデカン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記長鎖二塩基酸が、セバシン酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、またはこれらの組合せである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記長鎖二塩基酸が、ドデカン二酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記長鎖アルカン酸が、ヘプタン酸である、請求項 1 に記載の方法

【請求項 18】

前記アルキルアミンが、n - ヘキシルアミンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記水酸化アルカリが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化セシウムである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2017年6月28日に出願された同時継続出願第15/635874号の一部継続出願である、2017年7月7日に出願された米国特許出願第15/644665号の継続出願であり、その各々のすべての内容は引用することによって本明細書の一部を成すものとする。

【0002】

本発明は、長鎖アミノ酸、長鎖二塩基酸、短鎖アルキルアミンおよび短鎖アルカン酸を分離する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

長鎖飽和脂肪族アミノ酸、ラクタムおよび二塩基酸は、長鎖ナイロンおよびエンジニアリングプラスチックにとって重要なモノマーである。ナイロンは、その鎖の主鎖にアミド結合を含有するポリマーのクラスである。ナイロンは、最も広範に用いられており、種類が最も多く、使用量が最も多いエンジニアリングプラスチックの1種である。

【0004】

長鎖ナイロンは、その希少な分子構造により、驚くべき物性、すなわち、金属より高い機械的強度、低い吸湿性、優れた耐油性、耐低温性、耐摩損性および耐薬品性を有しており、最も重要なことに、加工が容易である。長鎖ナイロンは、多くの種類のプラスチック製品に加工され、繊維に紡績され、薄膜に延伸される。長鎖ナイロンは、塗料および熱溶融接着剤にも用いられる。したがって、長鎖ナイロンは、自動車、電気、電子、電気通信、石油化学および航空宇宙産業において広範な用途が見出されている。

【0005】

長鎖アミノ酸およびラクタムは、ナイロン - 9、ナイロン - 11およびナイロン - 12を製造するためのモノマーとして工業的に用いられている。

【0006】

長鎖二塩基酸は、ナイロン - 610、ナイロン - 612、ナイロン - 510、ナイロン - 512、ナイロン - 1010およびナイロン - 1212を製造するための出発原料として、ジアミンと工業的に縮合されるものである。

【0007】

10

20

30

40

50

いずれも本発明者によるものであり、そのいずれは引用することにより本明細書の一部を成す、国際公開第2017/088218号および同時継続出願US 2017/015601, 556号は、長鎖アミノ酸および二塩基酸のケト脂肪酸誘導体からの同時製造(coproduction)についての新規な方法を開示している。開示された方法によれば、長鎖ケト脂肪酸誘導体をヒドロキシアミンと反応させて、オキシム誘導体を形成し、これにベックマン転位を行って、2つのアミド誘導体の混合物を得る。これらのアミド誘導体を加水分解して、長鎖アミノ酸および二塩基酸を含有する生成物の混合物とし、これを高度希釈濃度での多段中和(step-wise neutralization)法により単離する。したがって、濃縮に相当量のエネルギーが必要となるため、前記方法は経済的でない。

【0008】

また、本発明者は、これらの先行技術の開示による方法を、様々な量の他の脂肪酸を含有する市販の出発原料に適用した場合、ポリアミドの製造に必要な量の長鎖アミノ酸および二塩基酸を得ることができないことを発見している。一見したところ、これらの不純物は、意図される生成物を汚染するので、必要な純度の最終生成物からこれら除去する方法が要求される。

【0009】

ベックマン転位からの混合アミド誘導体の加水分解により、長鎖アミノ酸および二塩基酸だけでなく、短鎖アルキルアミンおよびアルカン酸も得られる。これらの短鎖生成物を加水分解反応の混合物から分離および回収する何らかの方法が欠如している。

【0010】

経済的な方法を得るために、かつ廃棄物の処理を削減または排除するために、各成分をこれらの複合混合物からこれらの必要な純度まで分離する方法を備えることは望ましい。

【発明の概要】

【0011】

本発明の目的は、長鎖アミノ酸、二塩基酸、短鎖アルキルアミン、短鎖アルカン酸の分離、ならびに市販の出発原料中に存在する他の脂肪酸、例えば、ステアリン酸、および製造反応の副生成物として生じた不純物の回収方法を開示することである。本発明の方法により、長鎖アミノ酸および二塩基酸は、高収率および優れた純度で簡単、効率的かつ経済的に分離される。

【0012】

本発明の別の目的は、長鎖アミノ酸および無機塩の水性廃棄母液からの回収方法を開示することである。結果的に、製造方法により水性廃棄物が排出されることはない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】水酸化アルカリ加水分解(alkali hydroxide hydrolysis)の場合の、長鎖アミノ酸、二塩基酸、アルキルアミンおよびアルカン酸をこれらの混合物から分離するフローチャート図である。

【図2】酸加水分解(acid hydrolysis)の場合の、長鎖アミノ酸、二塩基酸、アルキルアミンおよびアルカン酸をこれらの混合物から分離するフローチャート図である。

【図3】水酸化アルカリを用いて、廃棄水流から長鎖アミノ酸およびアルカリ塩を回収するフローチャート図である。

【図4】酸を用いて、廃棄水流から長鎖アミノ酸およびアルカリ塩を回収するフローチャート図である。

【図5】混合アミド誘導体の酸加水分解のアルキルアミン、長鎖アミノ酸、およびアルカリ塩を回収するための水流の処理のフローチャート図である。

【図6】中性pHでの水中の11-アミノウンデカン酸、1M硫酸溶液、および2M水酸化ナトリウム溶液の溶解度曲線を示す図である。

【図7】6M水酸化ナトリウム溶液へのヘプタン酸および3M水酸化ナトリウム溶液へのドデカン二酸の溶解度曲線を示す図である。

【図8】様々なエタノール濃度での2M水酸化ナトリウムの水性エタノール溶液への11

10

20

30

40

50

- アミノウンデカン酸およびドデカン二酸の溶解度を示す図である。

【図 9】長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩を、水酸化アルカリ加水分解の混合物から分離するフローチャート図である。

【図 10】水性溶媒を用いて、長鎖アミノ酸および長鎖二塩基酸のアルカリ塩をこれらの混合物から分離するフローチャート図である。

【図 11】長鎖アミノ酸および二塩基酸を、水性溶媒中の水酸化アルカリ加水分解の混合物から分離するフローチャート図である。

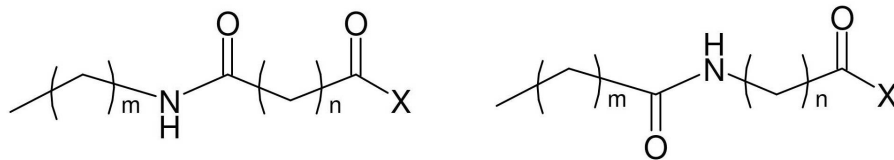
【図 12】無機アルカリ塩を分離し、廃棄水流から長鎖アミノ酸およびドデカン二酸のアルカリ塩を回収するフローチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

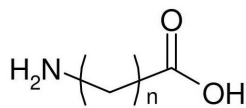
オキシム脂肪酸誘導体のベックマン転位からの、以下の構造式の混合アミド誘導体

【化 1】

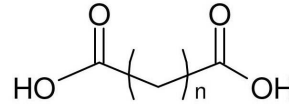


の加水分解は、酸または塩基のいずれかで行うことができ、以下の構造式の主生成物の混合物

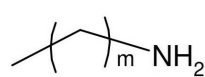
【化 2】



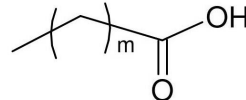
長鎖アミノ酸



長鎖二塩基酸



アルキルアミン



アルカン酸

(式中、mは、0～10の整数であり、nは、6～20の整数であり；Xは、ORまたはNR₁R₂であり、ORは、OH、C₁～C₈一価アルコールまたはC₁～C₈多価アルコールであり、R₁およびR₂は、各々独立して水素またはC₁～C₈アルキル基である。)

が得られる。

【0015】

m = 5、n = 10の場合、主生成物は11-アミノウンデカン酸、ドデカン二酸、ヘキシルアミンおよびヘプタン酸である。商用グレードの出発原料がヒマシ油から得られるため、相当量のステアリン酸も、生成物の混合物中に不純物として存在する。

【0016】

m = 7、n = 8の場合、主生成物は9-アミノノナン酸、セバシン酸、オクチルアミンおよびペラルゴン酸である。

【0017】

m = 5、n = 12の場合、主生成物は13-アミノトリデカン酸、テトラデカン二酸(ブラシル酸)、ヘキシルアミンおよびヘプタン酸である。

【0018】

ベックマン転位からの混合アミド誘導体の加水分解反応を水酸化アルカリの存在下で行っ

10

20

30

40

50

た場合、アルキルアミン以外の主生成物はこれらのアルカリ塩の形態で得られる。水酸化アルカリ溶液中の混合アミド誘導体の出発懸濁液は、加水分解後60以上の温度で透明な溶液に変化することが観察されている。長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩は図6に示すようにアルカリ溶液にほぼ不溶であるため、冷却すると、透明な溶液はペースト状の攪拌不可能なケーキになる。

【0019】

アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムである。

【0020】

図1に例示するように、水酸化アルカリの方法による加水分解反応の混合物中の各成分の分離のための本発明に係る方法は、低沸点成分およびアルキルアミンの除去から出発する。

10

【0021】

低沸点成分は、ケト脂肪酸エステルの出発原料で汎用されているアルコール、すなわちメタノールまたはエタノールに由来するものである。混合アミド誘導体がカルボン酸である場合、低沸点成分は混合物中に殆どまたは全く存在しない。

【0022】

エステルの加水分解により形成されたこれらの低沸点アルコールは、反応混合物から蒸留除去する。これらの低沸点アルコールの蒸留は、加水分解反応中またはその後、正常圧、上昇圧または減圧下で行うことができる。

【0023】

特にC₁~C₅のいくつかのアルキルアミンは、低沸点のアルキルアミンであり、これらをアルコールと共に蒸留除去する。これらのアルキルアミンは、従来技術における既知の方法に従ってアルコールから分離できる。

20

【0024】

11-アミノウンデカン酸およびドデカン二酸の製造について、ヘキシルアミンは主生成物の1つである。ヘキシルアミンは、水との共沸混合物を形成することが判明しており、共沸蒸留により溶液から分離できる。冷却すると、蒸留物は、ほぼ純粋なヘキシルアミンの上相と、2%以下のヘキシルアミンを含有する水相に分離する。ヘキシルアミンは、混合物から水蒸気蒸留または水蒸気ストリッピングでも分離できる。オーバーヘッドの蒸留物がpH7~8でほぼ中性になると、完全な分離が達成される。

【0025】

ヘキシルアミン蒸留物は、わずかな割合の水を含有し、乾燥剤で、および好ましくは少量のヘキシルアミンの共沸蒸留により乾燥させて、ヘキシルアミン中の水を除去できる。

30

【0026】

ヘキシルアミンおよびC₇超のアルキルアミンは、加水分解液から、抽出溶媒による抽出によっても分離できる。これらのアルキルアミンは、有機抽出剤相(organic extractant phase)と加水分解反応の強アルカリ性水性混合物との間で優れた分配特性を示す。好適な抽出溶媒は、エステル、脂肪族、芳香族、エーテル、ケトンおよび水不溶性アミンのクラスから選択される。選択された抽出溶媒は、本発明に係る方法において、次の段階で選択された溶媒と同様のものであることが好ましい。

【0027】

長鎖アミノ酸および二塩基酸は、室温でpH2~10の広範囲に亘って同様に低い溶解度を示す。これらの混合物が、同様の特性の他の不純物、例えば脂肪酸で汚染されていない場合でも、これらを互いに分離するには、非常に難しい高度な希釈が必要とされる。多くの他の脂肪酸を常に含有する市販の出発原料を先行技術に開示の方法で使用した場合、生成物である長鎖アミノ酸および二塩基酸は、これらの脂肪酸で常に汚染されることとなる。

40

【0028】

本発明者は、長鎖アミノ酸および二塩基酸の溶解度の差がほとんどないことにより引き起こされる固有の問題を克服するために、広範な試験を行い、これらのアミノ酸を酸と反応させて、高温で酸性塩を形成することにより、長鎖アミノ酸の溶解度を著しく増加できることを本発明において見出している。同時に、溶液中の長鎖二塩基酸および脂肪酸のアル

50

カリ塩は、これらの遊離カルボン酸に変化し、これは有機溶媒に溶解できる。したがって、これらの長鎖アミノ酸の、長鎖二塩基酸および脂肪酸からの完全な分離は、これらの長鎖アミノ酸の酸性塩の水溶液、ならびに長鎖二塩基酸、短鎖アルカン酸および脂肪酸に富む有機抽出剤相を形成することにより実現される。

【0029】

好適な酸は、 $pK_a < 5.0$ の酸である。このような酸としては、無機酸、すなわち、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸；アルキルおよびアリールスルホン酸、すなわち、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イセチオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、およびスルファミン酸；有機カルボン酸；リンゴ酸、マレイン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、ギ酸、酢酸およびプロピオン酸があるものの、これらに限定されない。これらの酸の1つまたは2つ以上の混合物を使用することによって、長鎖アミノ酸の酸性塩を形成できる。

10

【0030】

酸は、無機酸の1つから選択されることが好ましく、硫酸が最も好ましい。

【0031】

酸性化の目的は、長鎖二塩基酸、短鎖アルカン酸および脂肪酸のアルカリ塩を遊離カルボン酸に完全に変換し、かつ長鎖アミノ酸の酸性塩を形成して、長鎖アミノ酸の水相への、および長鎖二塩基酸の有機抽出剤相への完全な溶解を確実にすることである。

【0032】

二塩基酸および脂肪酸を抽出するのに好適な有機溶媒は、水不溶性であり、エステル、脂肪族、芳香族、エーテル、 $C_4 \sim C_{10}$ アルコールおよび $C_4 \sim C_{10}$ ケトンに属する。有用な溶媒としては、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸オクチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、アニソール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、メチルテトラヒドロフラン、石油エーテル、シクロヘキサン、ジクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、およびトリフルオロメチルベンゼン、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、イソオクタノール、sec-オクタノール、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンが挙げられるものの、これらに限定されない。単一の溶媒または2つ以上の溶媒の混合物が抽出溶媒として使用できる。

20

【0033】

選択された抽出溶媒は、高温で長鎖二塩基酸および脂肪酸の良好な溶解度、低温で長鎖二塩基酸の低いまたは小さい溶解度、かつ低温で脂肪酸などの良好な溶解度を有しており、有機相において長鎖二塩基酸を他の豊富な脂肪酸から効果的に分離することが確実にできると予想される。

【0034】

抽出溶媒は、トルエンであることが好ましい。

40

【0035】

抽出溶媒の量は、二塩基酸および脂肪酸不純物の溶解に有効な量を上回る量であればよいものの、これに限定されない。

【0036】

酸性化および抽出を行う温度は、正常圧下で、 50 から長鎖二塩基酸および脂肪酸に富む抽出剤有機相の混合物の沸点まで、かつ 100 未満の範囲である。酸性化および抽出を加圧下にて高温で行うこともできるが、この方法には圧力装置が必要とされる。

【0037】

酸性化および抽出は、 $60 \sim 95$ の温度で行うことが好ましく、 $80 \sim 90$ の温度で行うことが最も好ましい。より高い温度では、使用する抽出溶媒の量を低減するには

50

、抽出溶媒中の長鎖二塩基酸の溶解度がより高いことが有利である。

【0038】

酸および抽出溶媒をアルキルアミンが除去された長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の溶液にどのように導入するかについて、優先的な事項はない。酸および抽出溶媒は、一緒に、順次に、連続的に、半連続的(semi-continuously)にまたはバッチ式で添加できる。

【0039】

酸性化および抽出を本発明に係る方法に従って行った場合、良好な相分離が得られる。本発明者は、抽出溶媒により、着色物質のほぼすべてが抽出剤相に抽出されるので、長鎖アミノ酸の酸性塩の無色の水溶液が残り、これによって長鎖アミノ酸の精製を非常に簡便にする追加の利点が見られることを予期せず発見している。

10

【0040】

本発明者は、上部の抽出剤相と下部の水相との間に中間相が形成される場合もあり、中間相は長鎖アミノ酸の酸性塩、およびヘキシルアミンが加水分解液から除去されていないか、または完全に除去されていない場合、ヘキシルアミンの酸性塩を主に含有することを発見している。とりわけ、水溶液が高濃度のアルカリ塩を含有する場合、この中間相が形成される。しかし、中間相を効果的に分離し、水相と組み合わせて、長鎖アミノ酸を回収できる。あるいは、水相を分離した後、中間相を高温で脱イオン水に溶解する。

【0041】

長鎖アミノ酸の酸性塩の水溶液は、ほぼ無色であるが、単離した生成物の質をさらに改善するために、溶液を活性炭で処理して、脱色し、わずかな不純物を吸収させてもよい。処理を50 から沸点までで、数分から数時間の期間、好ましくは30分~2時間、最も好ましくは1時間行うことができる。濾過後に、無色透明の溶液が得られる。

20

【0042】

長鎖アミノ酸を単離するために、強酸性水溶液は、塩基性剤で5~9のpH範囲のほぼ中性の酸性度に中和する。pHは6~8の範囲であることがより好ましい。中和は、50 から溶液の沸点まで、好ましくは60 ~ 90 、最も好ましくは70 ~ 80 の温度で行う。この最も好ましい温度での中和により、固液分離を促進する大きな結晶が形成される。30 ~ 40 に冷却した後、生成物である長鎖アミノ酸を沈殿させ、固液分離、すなわち濾過または遠心分離により分離して、無機塩および少量の長鎖アミノ酸を含有する母液を得る。

30

【0043】

塩基性剤は、アンモニア、水酸化物、重炭酸、炭酸、亜硫酸、重亜硫酸およびカルボン酸のアルカリおよびアンモニウム塩からなる群から選択される。単一の剤、または2つ以上の剤の混合物が使用できる。塩基性剤は、水酸化アルカリであることが好ましく、混合アミド誘導体の加水分解反応で使用したのと同じ剤であることが最も好ましい。

【0044】

塩基性剤は、最も好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0045】

図3及び図4に、それぞれ水酸化アルカリまたは酸を用いた無機塩の完全な分離および長鎖アミノ酸の完全な回収を実現するための長鎖アミノ酸の単離後の母液の処理を例示する。

40

【0046】

長鎖アミノ酸、例えば11-アミノウンデカン酸は、比較的一定の溶解度を有するため、母液の蒸発濃縮により、重要な長鎖アミノ酸と共に、無機塩、特に硫酸ナトリウムが結晶化する。この問題を克服するために、本発明者は、図6に例示するように、高温でpHを上昇または低下させることにより、11-アミノウンデカン酸の溶解度を劇的に増加できることを見出している。実際に、11-アミノウンデカン酸のアルカリ塩は、約50 で2M水酸化ナトリウム溶液に十分に可溶になる。この知見は、無機塩、最も好ましくは硫酸ナトリウムの分離、および長鎖アミノ酸の回収を大いに促進するものである。

【0047】

50

長鎖アミノ酸の溶解度は、酸と水酸化アルカリの両方で増加できるが、アルカリ塩は、ステンレス鋼製の汎用されているプロセス装置に非腐食性であることから、水酸化アルカリを使用することが好ましい。

【0048】

水流のpHを水酸化アルカリで調整した後、40 から溶液の沸点までの温度で、母液を濃縮して、無機塩、最も好ましくは硫酸ナトリウムを結晶化させる。蒸発結晶化を、正常圧、減圧または上昇圧下で連続的にまたはバッチ式で行うことができる。結晶化させた塩を飽和溶液から固液分離、例えば濾過または遠心分離により除去する。

【0049】

アルカリ塩の除去後の塩基性母液は、酸で中性pHに中和する。溶解した長鎖アミノ酸は沈殿し、固液分離により回収でき、母液は再利用される。

10

【0050】

このステップで使用する酸は、無機酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、スルファミン酸のクラスから選択できる。無機酸の1つが選択されることが好ましく、先のステップと同様の酸を使用することがより好ましい。酸は、硫酸であることが最も好ましい。

【0051】

水相の分離後、長鎖二塩基酸、短鎖アルカン酸および脂肪酸に富む抽出剤相を、0 ~ 50、より好ましくは0 ~ 30、最も好ましくは10 ~ 20の範囲の低温に冷却して、長鎖二塩基酸を結晶化させる。これは、固液分離により分離できる。抽出剤相および濾過母液は、暗色であるが、生成物はほぼ白色で、任意選択的な他の脂肪酸、例えばステアリン酸を含まない。

20

【0052】

母液を蒸留して、抽出溶媒を回収し、残留物を真空蒸留して、短鎖アルカン酸、例えばヘプタン酸をほぼ純粋な形態で回収する。

【0053】

本発明に係る一実施形態において、抽出剤相を最初に蒸留により濃縮し、次いで冷却して、長鎖二塩基酸を増加した収率で結晶化させる。

【0054】

本発明に係る別の実施形態において、抽出剤相を最初に蒸留して、抽出溶媒を回収し、次いで、真空蒸留して、短鎖アルカン酸を回収する。蒸留残留物に有機溶媒を添加して、残留物を加熱により溶解し、次いで長鎖二塩基酸を冷却により結晶化させる。溶媒は元の抽出溶媒であることが最も好ましく、様々な溶媒の混合物が、方法全体の簡便化をもたらすことはない。

30

【0055】

本発明に係るさらなる実施形態において、抽出剤相を蒸留して、溶媒を回収し、残留物を低温アルコール、特にメタノールまたはエタノール、最も好ましくはメタノールにエステル化触媒の存在下で添加し、アルカン酸、長鎖二塩基酸および出発原料由来の他の脂肪酸のメチルエステルの混合物を得る。次いで、これらのメチルエステルを分別蒸留して、各成分を純粋な形態で得、任意選択的な着色物質を除去する。これらの純粋なメチルエステルは、直接販売されるか、または従来技術で既知の方法に従って加水分解してこれらのそれぞれのカルボン酸としてもよい。

40

【0056】

あるいは、メチルエステルの混合物を蒸留して、任意選択的な着色物質が除去された混合物にする。次いで、蒸留したメチルエステルの混合物を加水分解して、アルカン酸、長鎖二塩基酸および脂肪酸の混合物とする。これは本発明に係る方法に従って分離できる。

【0057】

本発明に係る方法に従って11-アミノウンデカン酸およびドデカン二酸を製造する場合、蒸留残留物は、黒色であり、出発原料であるヒマシ油からのステアリン酸、および少量のドデカン二酸を含有している。この暗色残留物を、低級アルコール、最も好ましくはメタノールと酸触媒の存在下で反応させて、メチルエステルを形成する。混合メチルエステル

50

を分別蒸留して、ステアリン酸およびドデカン二酸の無色のメチルエステルを得る。回収したステアリン酸メチルは加水分解してステアリン酸とするか、または市販品として販売され、ドデカン二酸メチルエステルは加水分解してドデカン二酸を得る。

【0058】

ベックマン転位からの混合アミド誘導体の加水分解反応を酸、最も好ましくは硫酸で行った場合、アルキルアミンおよび長鎖アミノ酸は、これらの酸性塩の形態で得られ、長鎖二塩基酸および脂肪酸は遊離カルボン酸の形態で存在する。

【0059】

加水分解反応が終了した後、水および抽出溶媒を懸濁液に導入して、長鎖アミノ酸およびアルキルアミンの酸性塩を溶解し、かつ長鎖二塩基酸、短鎖アルカン酸および他の脂肪酸を抽出剤相に移す。

10

【0060】

水および抽出溶媒を加水分解混合物にどのように添加するかについて優先的な事項はない。これらは一緒に、順次に、連続的に、半連続的にまたはバッチ式で添加できる。反応混合物に添加される水の量は、長鎖アミノ酸およびアルキルアミンの酸性塩を効果的に溶解するのに十分な量である。抽出溶媒は、水酸化アルカリを含む加水分解液のための抽出溶媒について先述したのと同じ原則で選択される。

【0061】

本発明に係る方法に従って溶解および抽出した後、長鎖アミノ酸およびアルキルアミンの酸性塩を含有する水相、ならびに長鎖二塩基酸および短鎖アルカン酸に富む抽出溶媒相を分離する。本発明のさらなる利点は、着色物質がすべて有機抽出剤相に移されるので、長鎖アミノ酸およびアルキルアミンの抽出水溶液がほぼ無色であることである。

20

【0062】

相分離後、有機抽出剤相を、水酸化アルカリを用いた加水分解液の酸性化および抽出から得られた抽出剤相と同じ方法で処理する。

【0063】

強酸性水相は、塩基性剤で5~9、より好ましくは5~8、最も好ましくは6~7の範囲の中性pHに中和し、長鎖アミノ酸を沈殿させる。冷却後、沈殿した固体を、固液分離、すなわち濾過または遠心分離により単離する。

【0064】

塩基性剤は、アンモニア、水酸化物、重炭酸、炭酸、重亜硫酸、亜硫酸およびカルボン酸のアルカリおよびアンモニウム塩から選択される。塩基性剤は、水酸化アルカリまたは水酸化アンモニウムであることが好ましく、水酸化ナトリウムであることが最も好ましい。

30

【0065】

図5に例示するように、長鎖アミノ酸の単離後に得られた母液を図示のスキームに従って処理して、アルキルアミン、無機塩を分離し、溶解した長鎖アミノ酸を回収できる。

【0066】

水酸化ナトリウムを、硫酸を中和するための塩基性剤として使用した場合、追加の水酸化ナトリウムを母液に添加して塩基性pHにし、アルキルアミンを抽出溶媒で、または好ましくは共沸蒸留により抽出できる。アルキルアミンの完全な除去後、溶液をさらに蒸発させて、無機塩、好ましくは硫酸ナトリウムを分離する。酸を添加してpHを中性に調整することにより、長鎖アミノ酸を回収できる。

40

【0067】

アンモニアまたは水酸化アンモニウムを、硫酸を中和するための塩基性剤として使用した場合、追加の塩基性剤を母液に添加して塩基性pHにした後、アルキルアミンは抽出によってのみ回収できる。塩基性溶液の蒸留は、アルキルアミンではなくアンモニアを除去する。

【0068】

混合アミド誘導体の水酸化アルカリ加水分解では、2モル当量の水酸化アルカリが必要とされるが、2超の当量、通常2.5~3当量の水酸化アルカリが、完全な加水分解を実現

50

するのに用いられる。過剰な塩基性剤により、さらに酸が消費され、過剰量の無機塩が生じる。本発明者は、図6および図7に例示するように、長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩が、水中または水酸化アルカリ溶液中、室温で低い溶解度を有し、加水分解液から結晶化し得ることを発見している。冷却すると、長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩の混合物は沈殿する。これらの不溶性塩の分離後、過剰な水酸化アルカリを加水分解段階に再利用して、水酸化アルカリの使用を低減できる。アルカン酸のアルカリ塩の濃度が飽和になるまで再利用を行うことができ、この時点で母液を加水分解段階からパーズし、酸で酸性化して、アルカン酸を形成する。

【0069】

長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の沈殿は、0 ~ 40、好ましくは10 ~ 30、最も好ましくは15 ~ 25の温度で行うことができる。好ましい温度では、アルカリ塩は高収率で沈殿する。

10

【0070】

あるいは、加水分解液を冷却して、長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩を沈殿させ、これを固液分離により分離して、母液を得る。次いで、アルキルアミンを母液から蒸留または抽出溶媒での抽出により回収する。

【0071】

長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の沈殿は、アルキルアミンの除去後に行うのが好ましいものの、アルキルアミンの除去前に沈殿を行ってもよく、実際に、アルキルアミンを最初に除去しなかった場合との差異は殆どないことが観察されている。

20

【0072】

沈殿前に溶液からアルキルアミンを除去することが好ましく、その理由は、強アルカリ性加水分解液は、該溶液からのアルキルアミンの除去を、蒸留によりまたは抽出溶媒での抽出により行うのに好都合であるからである。

【0073】

酸での母液の酸性化により、アルカン酸が形成される。アルカン酸は相分離により分離でき、または抽出溶媒で抽出できる。必要な純度のアルカン酸は蒸留により得ることができる。

【0074】

長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合したアルカリ塩は、分離に直接使用でき、または分離前に最初に長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合物に変換できる。長鎖二塩基酸およびアミノ酸の混合物を調製するために、これらのアルカリ塩を水に溶解または懸濁させ、酸で4 ~ 5の範囲のpHに中和する。アルカリ塩は、これらの各長鎖二塩基酸およびアミノ酸の混合物に変換される。

30

【0075】

長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合物は、長鎖二塩基酸をアンモニウム、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、アルキルアミンまたはこれらの2つ以上の混合物の水溶液に選択的に溶解することにより分離できる。過剰なアンモニウムまたはアルキルアミンを加熱により除去すると、長鎖二塩基酸はアンモニウム塩に変換され、これは水に可溶であるがアミノ酸はほぼ不溶である。長鎖アミノ酸は固液分離により回収され、アンモニウム塩として母液に溶解した長鎖二塩基酸は、酸を添加してアンモニウム塩を長鎖二塩基酸に変換させて回収される。

40

【0076】

本発明に係る方法に従って、長鎖アミノ酸および二塩基酸のまたはこれらのアルカリ塩の混合物は、最初に水に溶解または懸濁させ、抽出溶媒の存在下で酸を添加して長鎖アミノ酸の酸性塩の水溶液および長鎖二塩基酸を含有する抽出溶媒相を形成することにより、長鎖アミノ酸および二塩基酸に分離できる。

【0077】

アルカリ塩は水および有機溶媒にほぼ不溶であるが、長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の溶解度は、水性溶媒を使用することにより劇的に変更できることを本発明者は見

50

出した。例えば、図 8 は、水性エタノールへの 11 - アミノウンデカン酸およびドデカン二酸のナトリウム塩の溶解度の変化を例示している。11 - アミノウンデカン酸およびドデカン二酸のナトリウム塩は水とエタノールの両方にほぼ不溶であるが、水性エタノールにより、11 - アミノウンデカン酸のナトリウム塩の溶解度は劇的に増加するが、ドデカン二酸のナトリウム塩は変化しないままである。この驚くべき知見は、これらの 2 つの塩の分離を可能にする。

【0078】

好適な溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert - ブタノール、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モルヒネ、N - メチルモルヒネ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、テトラメチル尿素、およびこれらの 2 つ以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。溶媒は低級アルコールの 1 つから選択されることが好ましい。

10

【0079】

最も好ましい溶媒はエタノールである。

【0080】

水性エタノールの濃度は 20 % ~ 90 %、好ましくは 40 % ~ 80 %、最も好ましくは 50 % ~ 70 % である。

【0081】

長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩を分離するために、混合塩を選択された溶媒の水溶液中で 0 ~ 40 °C、好ましくは 15 ~ 25 °C の温度で、30 分 ~ 2 時間攪拌してもよい。長鎖アミノ酸のアルカリ塩は溶解するが、長鎖二塩基酸のアルカリ塩は固体のままである。混合塩を水性溶媒中で加熱して溶解し、次いで冷却して長鎖二塩基酸のアルカリ塩を結晶化させることがより好ましい。

20

【0082】

水性溶媒の量は、長鎖アミノ酸のアルカリ塩の溶解に有効な量を上回る量である。少量の長鎖二塩基酸のアルカリ塩が溶解し、分離が複雑になるので、量は多すぎないようにすべきである。

【0083】

水性溶媒中の長鎖二塩基酸の不溶性アルカリ塩は、長鎖アミノ酸の可溶性アルカリ塩から固液分離により分離する。酸をアルカリ塩の水性懸濁液または水溶液に添加することにより、次いで固液分離することにより、長鎖二塩基酸を回収する。

30

【0084】

長鎖二塩基酸のアルカリ塩の分離後、母液を蒸留して、溶媒を回収し、長鎖アミノ酸のアルカリ塩の水溶液を酸で 5 ~ 9 の範囲の pH に中和して長鎖アミノ酸を回収する。

【0085】

図 11 は、長鎖二塩基酸のアルカリ塩および長鎖アミノ酸のアルカリ塩の混合物を単離せずに、長鎖二塩基酸のアルカリ塩および長鎖アミノ酸のアルカリ塩を直接単離するための、水性溶媒、最も好ましくはエタノール中での混合アミド誘導体の水酸化アルカリ加水分解の統合的な方法(integrated process)を示している。

40

【0086】

加水分解の終了後、溶液を冷却して長鎖二塩基酸のアルカリ塩を結晶化させる。結晶化は 0 ~ 40 °C、より好ましくは 15 ~ 25 °C の範囲の温度で行われる。長鎖二塩基酸の結晶化させた塩を、固液分離、すなわち濾過または遠心分離により分離して、母液を得る。

【0087】

母液を最初に蒸留して溶媒を回収し、次いでアルキルアミンを除去する。次いで、蒸留の残留液を冷却して長鎖アミノ酸のアルカリ塩を結晶化させ、これを固液分離、すなわち濾過または遠心分離により分離して主にアルカン酸のアルカリ塩を含有する母液を得る。長鎖アミノ酸のアルカリ塩の結晶化は 0 ~ 40 °C、より好ましくは 15 ~ 25 °C の範囲

50

の温度で行われる。

【0088】

長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩は、水中または水性溶媒中での再結晶化によりさらに精製できる。

【0089】

アルカリ塩を水に溶解または懸濁させることにより、長鎖二塩基酸を得、酸で1～5の範囲、より好ましくは3～4の範囲のpHに酸性化する。結晶化の終了後、結晶性固体を固液分離により分離する。

【0090】

アルカリ塩を水に溶解または懸濁させることにより、長鎖アミノ酸を得、次いでこれを酸で5～9の範囲、より好ましくは6～8の範囲のpHに中和する。

10

【0091】

アルカン酸のアルカリ塩を含有する母液は、過剰な水酸化アルカリも含有している。短鎖アルカン酸のアルカリ塩の濃度が飽和になるまで、この溶液を加水分解段階で再利用して、過剰な水酸化アルカリを利用することができる。次いで、溶液をプロセスからパーズし、酸で酸性化して、アルカン酸を得る。これは、相分離または抽出溶媒での抽出によって単離できる。

【0092】

長鎖アミノ酸、二塩基酸またはアルカン酸の分離後に廃棄水として生じた水流は、硫酸および水酸化ナトリウムが各々最も好ましい酸および塩基性剤として選択された場合、無機塩、最も好ましくは硫酸ナトリウムを含有している。図12に例示するように、この水流を図例のスキームに従って処理して、アルカリ塩を単離し、長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩を回収する。蒸発結晶化によるアルカリ塩の分離を促進するために、水酸化アルカリを水流に導入して、高温での長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の溶解度を増加させる。次いで、母液を冷却して長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩の混合物を沈殿させ、これを固液分離により分離する。母液を最初のステップに戻してサイクルを終了する。このサイクル方法は、無機塩以外の廃棄物が該方法から排出されないことを確実にする。

20

【0093】

本発明に係る方法は、前記方法により何らかの廃棄水流が排出されることなく、かつ長鎖アミノ酸および二塩基酸の製造において各成分の完全な分離を実現する。

30

【実施例】

【0094】

以下の実施例は、本発明に係る実施を例示するものであるものの、その範囲を限定することを意図するものではない。

【0095】

[実施例1]

本実施例は、11-アミノウンデカン酸、ドデカン二酸、ヘキシルアミン、ヘプタン酸、およびステアリン酸の、混合アミド誘導体の水酸化ナトリウム加水分解から得られたこれらの混合物からの分離に関する。

40

【0096】

国際公開第2017/088218号に従って12-ケトステアリン酸メチルから調製した150gの混合アミド誘導体を、800mLの水中の60gの水酸化ナトリウムで加水分解することにより、出発溶液の混合物を得た。

【0097】

溶液を、磁器製のパールサドル(porcelain berl saddle)を充填した2.5×30cmの真空ジャケット付きカラムで共沸蒸留し、最初にメタノールを得、次いで、オーバーヘッドのpHがpH7～8で中性になるまで、ヘキシルアミン-水を共沸した。蒸留物を2つの相に分離し、下部の水相を蒸留フラスコに連続的に戻した。粗ヘキシルアミンを共沸蒸留で脱水し、20.5gのヘキシルアミンを得た。

50

【 0 0 9 8 】

残留溶液に 800 mL のトルエン、次いで 100 g の硫酸を添加した。混合物を 85 で 60 分間勢いよく攪拌し、別個の漏斗に移し、水相を分離した。暗色の上部のトルエン相を温脱イオン水で洗浄し、洗液を水相と組み合わせた。

【 0 0 9 9 】

無色の水相に 1.0 g の活性炭を添加し、80 で 45 分間攪拌し、溶液を濾過して、無色透明の溶液を得た。溶液を水酸化ナトリウム溶液にて約 70 で pH 7.5 に中和して、結晶性懸濁液を得た。35 に冷却した後、懸濁液を濾過し、固形物を脱イオン水で 3 回洗浄した。乾燥後、42.5 g の白色の 11 - アミノウンデカン酸を得た。

【 0 1 0 0 】

約 1200 mL の母液に 1.0 g の水酸化ナトリウムを添加した。溶液を濃縮し、硫酸ナトリウムを 3 回の濾過により除去することにより、300 mL の溶液が残った。この塩基性溶液を希硫酸で pH 7.5 に調整し、さらに 0.8 g の 11 - アミノウンデカン酸を回収した。

【 0 1 0 1 】

トルエン溶液を温脱イオン水で 1 回洗浄し、氷上で 5 に冷却して、結晶性懸濁液を得た。濾過後、冷トルエンで洗浄し、乾燥して、45.2 g のドデカン二酸を得た。生成物は、オフホワイトであった。

【 0 1 0 2 】

トルエン濾液をトルエン洗液と組み合わせ、蒸留してトルエンを回収した。次いで、残留物を、ショートパスカラムで真空蒸留して、24.5 g のヘプタン酸を得た。

【 0 1 0 3 】

蒸留後の残留物は黒色で、26.6 g が秤量された。残留物を 200 mL のメタノールと混合し、1.0 g の硫酸を添加した。混合物を 2 時間還流した後、硫酸をナトリウムメトキシドで中和した。メタノールを蒸留により除去し、残留メチルエステルを蒸留して、無色のメチルエステルの混合物を得た。この 80 % がステアリン酸メチルであり、5 % がヘプタン酸メチルであり、15 % がドデカン二酸ジメチルであった。約 1.5 g の黒色残留物が蒸留フラスコに残った。

【 0 1 0 4 】

[実施例 2]

本実施例は、11 - アミノウンデカン酸、ドデカン二酸、ヘキシルアミン、ヘプタン酸およびステアリン酸の、混合アミド誘導体の硫酸加水分解のこれらの混合物からの分離に関する。

【 0 1 0 5 】

国際公開第 2017/088218 号に従って 12 - ケトステアリン酸メチルから調製した 150 g の混合アミド誘導体を、150 g の硫酸および 30 g の水の混合物で加水分解することにより、出発懸濁液の混合物を得た。加水分解中、低沸点メタノールを連続的に除去した。

【 0 1 0 6 】

反応懸濁液に 800 g の水および 800 mL のトルエンを添加した。混合物を 85 で 60 分間勢いよく攪拌し、別個の漏斗に移し、2 つの相を分離した。

【 0 1 0 7 】

トルエン相を実施例 1 と同様の方法で処理し、各成分で同様の結果が得られた。

【 0 1 0 8 】

水相を水酸化ナトリウムの水溶液で中和して合計 115 g の水酸化ナトリウムで 7.5 の中性 pH にした。35 に冷却した後、結晶性固体を濾過除去し、脱イオン水で 3 回洗浄し、乾燥して 41.6 g の 11 - アミノウンデカン酸を得た。

【 0 1 0 9 】

20 g の水酸化ナトリウムを含有する水酸化ナトリウムのさらなる溶液を母液に添加した。オーバーヘッドの pH が pH 7 ~ 8 になるまで、溶液を、磁器製のパールサドルを充填

10

20

30

40

50

した2.5×30cm真空ジャケットカラムで共沸蒸留した。蒸留物を2つの相に分離し、下部の水相を蒸留フラスコに連続的に戻した。粗ヘキシルアミンを、共沸蒸留により脱水して、21.5gのヘキシルアミンを得た。

【0110】

ヘキシルアミンを完全に除去した後、硫酸ナトリウムを含有する溶液を実施例1と同じ方法で処理した。さらに1.2gの11-アミノウンデカン酸を母液から回収した。

【0111】

[実施例3]

本実施例は、9-アミノノナン酸、セバシン酸、オクチルアミンおよびペラルゴン酸の分離に関する。

【0112】

国際公開第2017/088218号に従って10-ケトステアリン酸メチルから調製した150gの混合アミド誘導体を、800mLの水中の60gの水酸化ナトリウムで加水分解することにより、出発溶液の混合物を得た。

【0113】

混濁液に200mLのトルエンを添加し、混合物を80の温度で45分間勢いよく撹拌した。その後、トルエン相を分離および除去して、残留物を得た。これを蒸留して、29.5gのn-オクチルアミンを得た。

【0114】

水相を実施例1と同様の方法で処理して、36.9gのペラルゴン酸、36.9gの9-アミノノナン酸、および45.5gのセバシン酸を得た。

【0115】

[実施例4]

本実施例は、13-アミノトリデカン酸、ブラシル酸、ヘキシルアミンおよびヘプタン酸の分離に関する。

【0116】

国際公開第2017/088218号に従って14-ケトアラキジン酸メチルエステルから調製した180gの混合アミド誘導体を、800mLの水中の60gの水酸化ナトリウムで加水分解することにより、出発溶液の混合物を得た。

【0117】

反応溶液を実施例1と同様の方法で処理して、23.5gのヘキシルアミン、29.4gのヘプタン酸、53.1gの13-アミノトリデカン酸、および62.9gのブラシル酸を得た。

【0118】

[実施例5]

本実施例は、11-アミノウンデカン酸およびドデカン二酸のナトリウム塩の共沈殿法による11-アミノウンデカン酸、ドデカン二酸、ヘキシルアミン、ヘプタン酸、およびステアリン酸の分離に関する。

【0119】

国際公開第2017/088218号に従って12-ケトステアリン酸メチルから調製した150gの混合アミド誘導体を、800mLの水中の60gの水酸化ナトリウムで加水分解することにより、出発溶液の混合物を得た。

【0120】

溶液を、磁器製のパールサドルを充填した2.5×30cmの真空ジャケット付きカラムで共沸蒸留して、最初にメタノールを得、次いで、オーバーヘッドのpHがpH7~8で中性になるまで、ヘキシルアミン-水を共沸した。蒸留物を2つの相に分離し、下部の水相を蒸留フラスコに連続的に戻した。粗ヘキシルアミンを共沸蒸留で脱水して20.5gのヘキシルアミンを得た。

【0121】

蒸留の残留溶液に500mLの水を添加した。溶液を室温まで冷却しながら、ゆっくり攪

10

20

30

40

50

拌した。次いで、沈殿物を濾過し、冷水で洗浄して、11-アミノウンデカン酸およびドデカン二酸のアルカリ塩の混合物を得た。母液の半分を加水分解段階に再利用する。他の半分を300 mLに濃縮し、硫酸で酸性化して、ヘプタン酸の油層を得た。

【0122】

固形物を、加熱し、次いで室温まで徐々に冷却してドデカン二酸のナトリウム塩を結晶化させることにより、500 mLの65%水性エタノールに溶解した。濾過および水での洗浄後、母液を蒸留して、エタノールを回収し、水溶液を硫酸でpH 6~7に中和して、41.4 gの11-アミノウンデカン酸を得た。

【0123】

ドデカン二酸のナトリウム塩を400 mLの水に懸濁させ、硫酸を酸性化して46.3 gのドデカン二酸を得た。

10

【0124】

[実施例6]

本実施例は、水性エタノール中での混合アミド誘導体の水酸化ナトリウム加水分解および11-アミノウンデカン酸、ドデカン二酸、ヘキシルアミンおよびヘプタン酸の分離に関する。

【0125】

国際公開第2017/088218号に従って10-ケトステアリン酸エチルから調製した160 gの混合アミドエチルエステルを、800 mLの65%水性エタノール中の60 gの水酸化ナトリウムで加水分解することにより、出発溶液の混合物を得た。

20

【0126】

加水分解後、溶液を室温まで徐々に冷却し、ドデカン二酸の結晶化させたナトリウム塩を濾過し、希釈水性エタノールで洗浄した。固形物を300 mLの水に懸濁させて、これに十分な硫酸を添加して、pH 2にした。固形物を濾過し、脱イオン水で3回洗浄して46.8 gのドデカン二酸を得た。

【0127】

アルコールの母液を、磁器製のパールサドルを充填した2.5 x 30 cmの真空ジャケット付きカラムで蒸留し、最初にエタノールを得、次いでオーバーヘッドのpHがpH 7~8で中性になるまで、ヘキシルアミン-水を共沸した。蒸留物を2つの相に分離し、下部の水相を蒸留フラスコに連続的に戻した。粗ヘキシルアミンを共沸蒸留で脱水して21.4 gのヘキシルアミンを得た。

30

【0128】

エタノール蒸留の残留溶液に400 mLの水を添加した。溶液を室温まで冷却しながら、ゆっくり攪拌し、11-アミノウンデカン酸のナトリウム塩を結晶化させた。濾過および水での洗浄後、固体を200 mLの水に懸濁させ、硫酸でpH 7.5に中和した。濾過、脱イオン水での洗浄および乾燥により、40.9 gの11-アミノウンデカン酸を得た。

【0129】

11-アミノウンデカン酸のナトリウム塩の分離後、母液を300 mLの量に濃縮し、硫酸で酸性化して、ヘプタン酸の油性の上層を得た。これを相分離により分離した。

【0130】

水流を組み合わせて、2 gの水酸化ナトリウムを添加した。溶液を煮沸して、硫酸ナトリウムを結晶化させた。これを80 で濾過し、硫酸ナトリウムの温飽和溶液で洗浄した。次いで、母液を35 に徐々に冷却して、11-アミノウンデカン酸およびドデカン二酸のナトリウム塩を結晶化させた。これを濾過により回収した。

40

【0131】

前述の実施例、説明および図面は例示目的のためにすぎず、即時開示の観点から、本発明の様々な修正が当業者に自明であり、本出願の精神および範囲、ならびに特許請求の範囲内に含まれるべきであることを理解されるであろう。

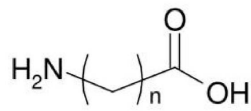
なお、本願の出願当初の特許請求の範囲の請求項は以下の通りである。

[請求項1]

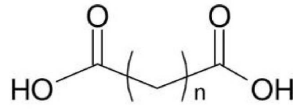
50

以下の構造式の長鎖アミノ酸、二塩基酸、短鎖アルキルアミンおよびアルカン酸

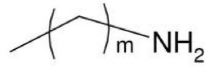
【化 1】



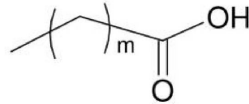
長鎖アミノ酸



長鎖二塩基酸



アルキルアミン

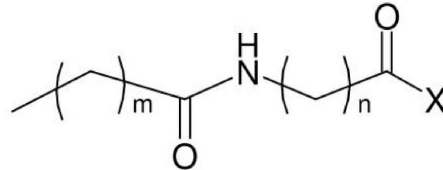
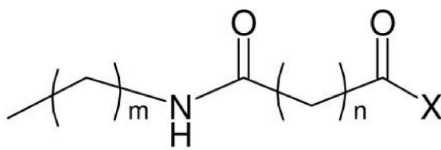


アルカン酸

10

を、これらのうち少なくとも2つが、下記構造式の混合アミド誘導体の水酸化アルカリ加水分解混合物中にあるところから分離する方法であって、

【化 2】



20

(式中、 m は0～10の整数であり、 n は6～20の整数であり、 X はORまたはNR₁R₂であり、ORはOH、C₁～C₈一価アルコールまたはC₁～C₈多価アルコールであり、R₁およびR₂は各々独立して水素またはC₁～C₈アルキル基である。)

(1) 蒸留、または抽出溶媒による抽出によって、アルキルアミンを前記混合アミド誘導体の水酸化アルカリ加水分解の水溶液から回収するステップと、(2) ステップ(1)の前記水溶液を冷却して、長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩の混合物を沈殿させるステップと、(3) 長鎖アミノ酸および二塩基酸の前記アルカリ塩の混合物を固液分離より分離して、母液を得るステップと、(4) 長鎖アミノ酸および二塩基酸を、これらの混合物またはこれらのアルカリ塩の混合物から、抽出溶媒による長鎖二塩基酸の酸性化抽出により、または水性溶媒への前記長鎖アミノ酸のアルカリ塩の選択的な溶解により、または水酸化アンモニウム、もしくは重炭酸アンモニウム、もしくは炭酸アンモニウム、もしくはこれらの混合物の水溶液への長鎖二塩基酸の選択的な溶解により、分離するステップと、(5) ステップ(3)の前記母液に酸を添加して、アルカン酸を得るステップと、を含む、方法。

30

[請求項 2]

長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合したアルカリ塩を0～40の温度で沈殿させる、請求項1に記載の方法。

40

[請求項 3]

長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合したアルカリ塩を15～25の温度で沈殿させる、請求項1に記載の方法。

[請求項 4]

長鎖アミノ酸および二塩基酸のアルカリ塩を分離するための溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モルヒネ、N-メチルモルヒネ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、およびこれらの2つ以上の混合物から選択される、請求項1に記載の方

50

法。

[請求項 5]

前記溶媒が、エタノールである、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 6]

水性エタノールが、20%～90%のエタノールを含有する、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 7]

水性エタノールが、40%～70%のエタノールを含有する、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 8]

長鎖二塩基酸およびアミノ酸の混合物をこれらのアルカリ塩から調製する方法が、

(a) 長鎖二塩基酸およびアミノ酸の前記アルカリ塩の水溶液または水性懸濁液に酸を添加して4～5の範囲のpHにするステップと、(b) 長鎖二塩基酸およびアミノ酸の混合物を固液分離により分離するステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 9]

長鎖アミノ酸および二塩基酸をこれらの混合物から分離する方法が、

(a) 長鎖アミノ酸および二塩基酸の前記混合物を、アンモニア、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムまたはこれらの混合物の水溶液に懸濁させて、長鎖二塩基酸を溶解するステップと、(b) 長鎖アミノ酸を固液分離により分離して母液を得るステップと、(c) ステップ(b)の前記母液に酸を添加して、長鎖二塩基酸を沈殿させるステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 10]

長鎖アミノ酸および二塩基酸を分離する方法が、

(a) 抽出溶媒の存在下で、長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合物または長鎖アミノ酸および二塩基酸の前記アルカリ塩の混合物の水性懸濁液または水溶液に酸を添加するステップと、(b) ステップ(a)の混合物を、長鎖アミノ酸の酸性塩を含有する水相と、長鎖二塩基酸を含有する抽出剤相とに分離するステップと、(c) ステップ(b)の前記水相を塩基性剤で中和して長鎖アミノ酸を得るステップと、(d) 前記抽出剤相を冷却して前記長鎖二塩基酸を結晶化させるステップと、(e) 前記長鎖二塩基酸を固液分離により分離するステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 11]

長鎖アミノ酸および二塩基酸を分離する方法が、

(a) 長鎖アミノ酸および二塩基酸の混合したアルカリ塩を水性溶媒に懸濁または溶解するステップと、(b) 冷却して長鎖二塩基酸の前記アルカリ塩を結晶化させるステップと、(c) 沈殿物を固液分離により分離して母液を得るステップと、(d) ステップ(c)の前記沈殿物の水性懸濁液または水溶液に酸を添加して酸性pHにして、長鎖二塩基酸を得るステップと、(e) ステップ(c)の前記母液を蒸留して溶媒を回収し、酸を添加して前記溶液を中和して、長鎖アミノ酸を得るステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 12]

廃棄水流を処理して、無機アルカリ塩、ならびに長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩の混合物を回収する方法が、

(a) 水酸化アルカリを前記水流に添加して長鎖二塩基酸およびアミノ酸の溶解度を増加させるステップと、(b) ステップ(a)の溶液を濃縮して、前記無機アルカリ塩を結晶化させ、前記固体を固液分離により除去して、母液を得るステップと、(c) ステップ(b)の前記母液を冷却して、長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩の混合物を沈殿させるステップと、(d) 長鎖二塩基酸およびアミノ酸のアルカリ塩の前記混合物を固液分離により分離するステップと

を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

[請求項 1 3]

前記酸が、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イセチオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、スルファミン酸、リンゴ酸、マレイン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、およびこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 4]

前記抽出溶媒が、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸オクチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、アニソール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、メチルテトラヒドロフラン、石油エーテル、シクロヘキサン、ジクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリフルオロメチルベンゼン、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、イソオクタノール、sec-オクタノール、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンおよびこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 5]

前記長鎖アミノ酸が、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸または13-アミノトリデカン酸である、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 6]

前記長鎖アミノ酸が、11-アミノウンデカン酸である、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 7]

前記長鎖二塩基酸が、セバシン酸、ドデカン二酸またはブラシル酸である、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 8]

前記長鎖二塩基酸が、ドデカン二酸である、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 1 9]

短鎖アルカン酸が、ヘプタン酸である、請求項 1 に記載の方法

[請求項 2 0]

前記アルキルアミンが、n-ヘキシルアミンである、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 2 1]

水酸化アルカリが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化セシウムである、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【 図 面 】
【 図 1 】

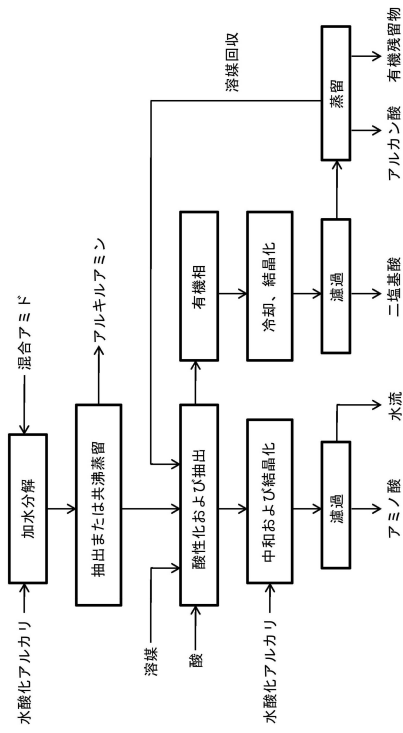


FIG. 1

【 図 2 】

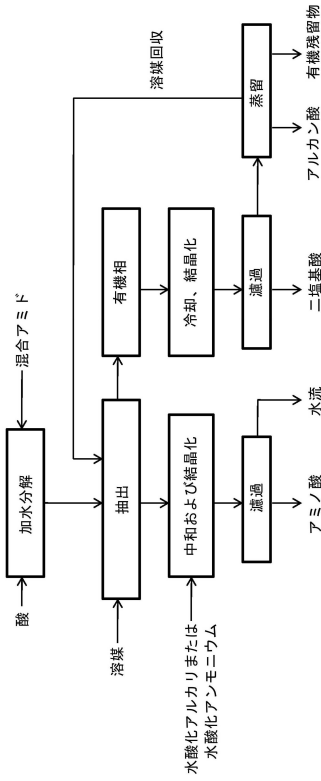


FIG. 2

10

20

30

40

50

【 図 3 】

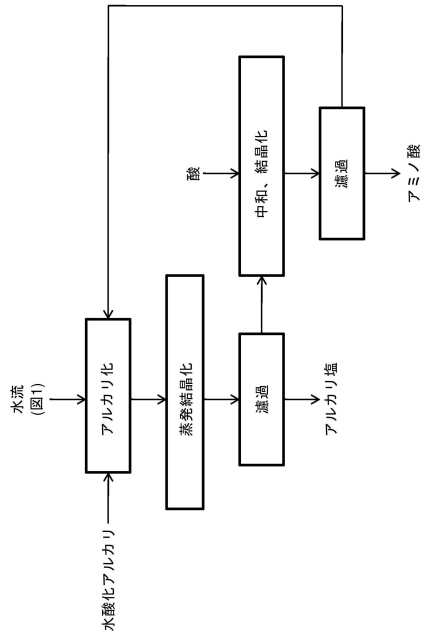


FIG. 3

【 図 4 】

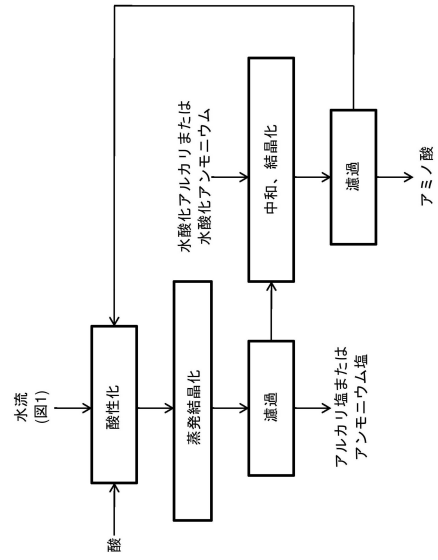


FIG. 4

【 図 5 】

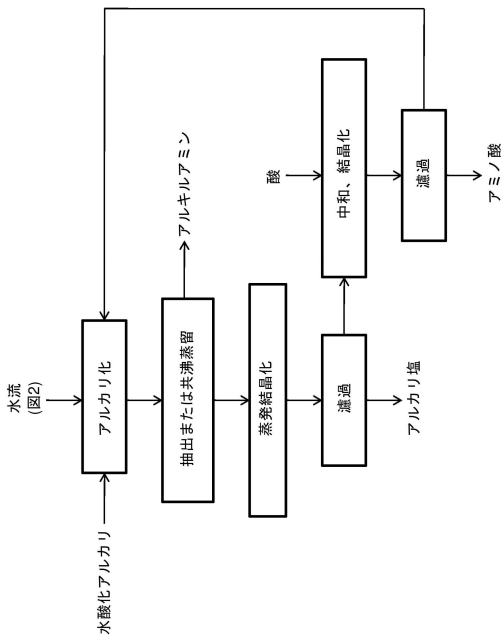


FIG. 5

【 図 6 】

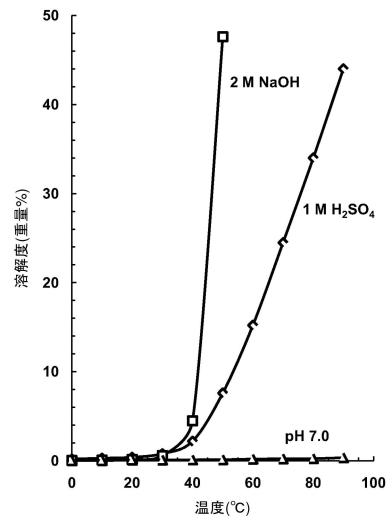


FIG. 6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

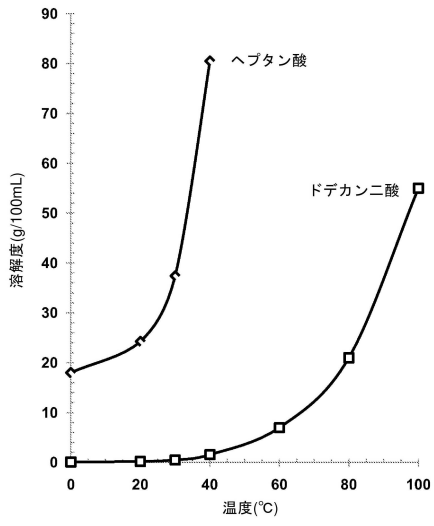


FIG. 7

【 図 8 】

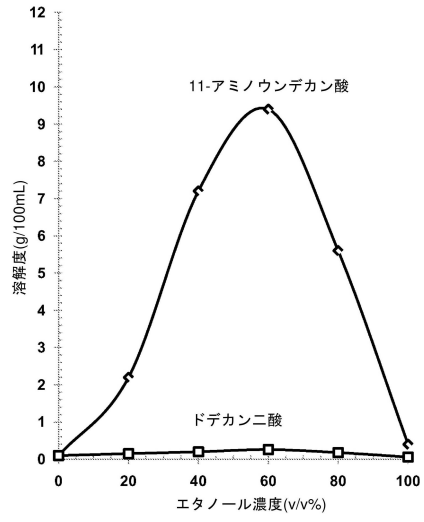


FIG. 8

【 図 9 】

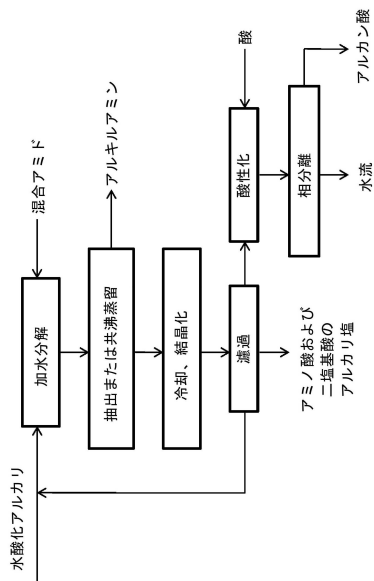


FIG. 9

【 図 10 】

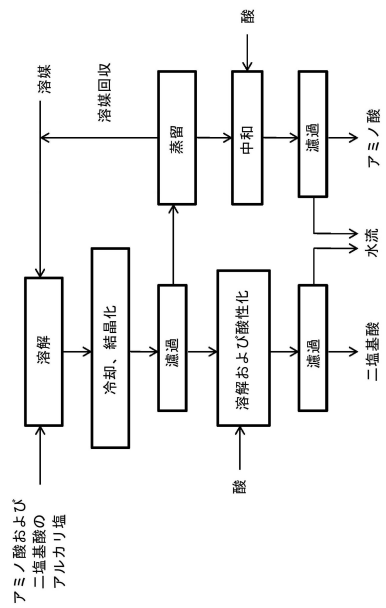


FIG. 10

10

20

30

40

50

【 図 1 1 】

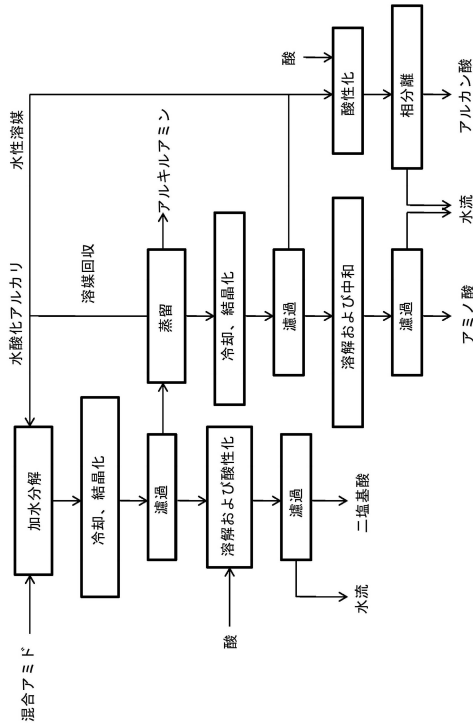


FIG. 11

【 図 1 2 】

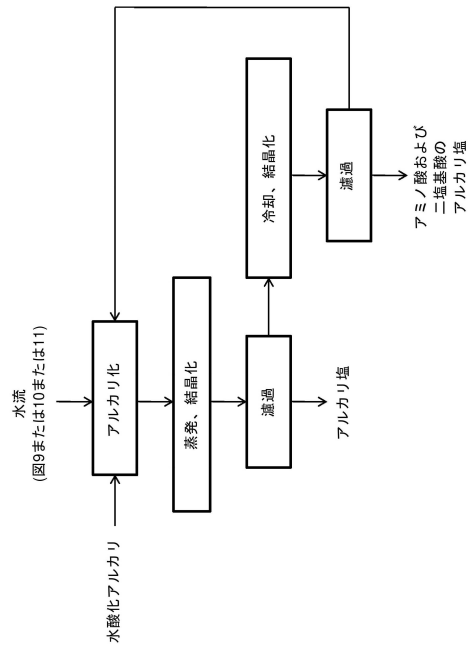


FIG. 12

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 53/126 (2006.01)
 C 0 7 C 51/44 (2006.01)
 C 0 7 C 51/43 (2006.01)

F I

C 0 7 C 53/126
 C 0 7 C 51/44
 C 0 7 C 51/43

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(74)代理人 100170379

弁理士 徳本 浩一

(74)代理人 100180231

弁理士 水島 亜希子

(74)代理人 100096769

弁理士 有原 幸一

(72)発明者 フー ソンショウ

アメリカ合衆国 0 8 9 0 2 ニュージャージー州 ノースプランスウィック ブラックホースレーン
 1 9 5

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 7 / 0 8 8 2 1 8 (W O , A 1)

特開昭 4 9 - 1 0 2 6 1 2 (J P , A)

特開昭 5 8 - 0 0 0 9 3 9 (J P , A)

特開昭 4 8 - 0 3 6 1 0 8 (J P , A)

特開昭 4 9 - 0 1 4 4 1 0 (J P , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 1 2 8 4 6 6 (K R , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 7 C