

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07D319/12
B01D 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810310.3

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1432006A

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01810310.3
[30] 优先权
[32] 2000. 3.31 [33] JP [31] 96713/2000
[86] 国际申请 PCT/JP01/02721 2001.3.30
[87] 国际公布 WO01/72736 日 2001.10.4
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.28
[71] 申请人 吴羽化学工业株式会社
地址 日本东京都中央区
[72] 发明人 江尻哲男 山根和行 大田原健太郎

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 环酯的精制方法
[57] 摘要

本发明的目的是提供简单、高效、可连续精制环酯的方法。在环酯结晶的精制方法中，将原料结晶的粗环酯从设置在纵向延伸的筒型精制塔 1 下部的原料结晶的加料口 3 加入，用设置在精制塔 1 内的搅拌装置 2 边搅拌边使原料上升，通过精制塔 1 内的精制结晶组分的下降融熔液与上升原料结晶的对流接触来精制原料结晶，再由设置在上述精制塔 1 上部的出料口 4 取出精制后的结晶制品。

ISSN 1008-4274

1. 精制环酯的方法，为环酯结晶的精制方法，其特征是，由设置在纵向延伸的筒型精制塔下部的原料结晶加料口处将作为原料结晶的粗环酯加入，用设置在精制塔内的搅拌装置边搅拌边使原料上升，通过精制塔内精制结晶组分的下降融熔液体和上升原料结晶的对流接触，使原料结晶精制，从设置在上述精制塔上部的出料口取出精制后的结晶制品。

2. 根据权利要求1的精制环酯的方法，其特征在于，从外部向精制塔上部供给环酯的精制结晶组分的融熔液体。

3. 根据权利要求1或2的精制环酯的方法，其特征在于，粗环酯为环酯结晶附着有沸点在精制结晶的熔点以上的至少一种高沸点有机溶剂的环酯。

4. 根据权利要求1至3中的任意一项精制环酯的方法，其特征在于，所述环酯是羟基羧酸环酯。

5. 根据权利要求4的精制环酯的方法，其特征在于，所述羟基羧酸环酯是羟乙酸的二聚体环酯。

环酯的精制方法

发明领域

- 5 本发明涉及环酯的精制方法。所谓环酯是指二羧酸和二元醇的缩合物、或二分子羟基羧酸脱水缩合形成的环状物质，可作为包括生物分解性聚合物和医疗用聚合物等在内的聚酯和聚酰胺酯等的起始原料。

10 发明背景

解聚羟基羧酸的低聚物，制备其环酯是众所周知的技术。用以往的制法制得的粗环酯，其形态有①不附着溶剂的结晶和②附着高沸点有机溶剂的结晶两种。这些粗环酯可分别由适当的方法进行精制。

作为上述①的粗环酯结晶的制法，提出了如下的各种方法。

- 15 在美国专利第 2668162 号中公布了将羟基乙酸低聚物粉碎成粉末状，边极少量极少量地供给反应器，边在超真空下加热使其解聚，再使生成的气体状环酯冷却·固化、收集的方法。

- 美国专利第 4727163 号中公布了以大量的聚酯作基体，用少量的羟基乙酸与其发嵌段共聚制得共聚物后，在减压下，加热、解聚该共聚物，再使生成的气体状环酯冷却·固化、收集的方法。

美国专利第 4835293 号中公布了将羟基乙酸低聚物加热得到融熔液体，再向该融熔液体的表面吹入氮气，使表面积变大，由表面蒸发的环酯与氮气合流后，将该气流冷却，使环酯固化收集的方法。

- 25 美国专利第 5326887 号及 W0 92/15572A1 中公布了将羟基乙酸低聚物在固定床催化剂上加热解聚，制得气体状环酯，再使其冷却·固化收集的方法。

- 象这样，由各种方法制得的粗环酯结晶的杂质（主要有所用的羟基乙酸的低聚物及羟基乙酸自身）的精制，以往是采用各种不同的溶剂通过重结晶来进行的，这些溶剂有，如异丙醇（欧洲专利第 261572 号）、叔戊醇（德国专利公开第 1808939 号）、四氯化碳（德国专利公开第 123473904 号）、乙酸乙酯（美国专利第 4727163 号）、乙醚（特开平 6-172341 号）。以重结晶制得的结晶淤浆液，边进行过滤等的固液

分离、边用重结晶中使用的溶剂或其它的清洗液洗净后，经干燥除去溶剂或清洗液，得到精制结晶。

作为②的粗环酯结晶的制法，在特开平 9-328481 中公布了在常压或减压下，将含有羟基羧酸低聚物和至少含有一种沸点在 230~450℃范围内的高沸点的有机溶剂的混合物在使该低聚物能发生解聚的温度加热，使该低聚物溶解到该溶剂中，直至该低聚物的融熔相的残留率为 0.5 以下为止，再在同温度下继续加热，使该低聚物解聚，再使生成的环酯与高沸点有机溶剂一起馏出，最后从馏出物中回收环酯的方法。

10 采用这种方法，环酯和沸点在 230~450℃范围内的至少一种高沸点的有机溶剂一块馏出。从该馏出物中回收环酯，是将该馏出物冷却，再根据需要添加环酯的非溶剂、再将环酯固化·析出的物质进行固·液分离。在这样制得的环酯结晶中，附着了用一般的干燥方法难以除去的高沸点的有机溶剂，为了获得干燥的结晶，必须除去这种附着液。

15 以往除去该环酯结晶的附着液的方法是将制得的结晶用环己烷、醚等低沸点的清洗液，置换、洗净后，通过干燥来除去清洗液的。干燥是在结晶的熔点以下进行的。另外，由于环酯具有升华性、干燥时，如果真空度过高的话，则结晶的损耗会变大。根据需要，有时还要由乙酸乙酯等进行重结晶，这时，仍要通过干燥除去附着的溶剂。象这样，在原来的对附着了高沸点有机溶剂的环酯结晶进行精制的方法中，为了置换附着液，必须要新的低沸点的清洗液。其结果，清洗废液就成为高沸点的有机溶剂和低沸点清洗液的混合液。

25 然而对上述①的粗环酯的进行精制的方法，其包括从结晶表面除去溶剂或清洗液的干燥工序、冷却回收从干燥工序放出的溶剂或清洗液的工序、蒸馏分离被回收的溶剂和清洗液的混合液的工序，因而很烦杂。干燥要在结晶的熔点以下进行。另外，由于环酯具有升华性，干燥时如果真空度过高的话，结晶的损失会变大。再有，使用的溶剂如乙醇可以与环酯发生酯交换反应。为了除去混入结晶内部的杂质，还需进行数次的重结晶。

30 还有，②的粗环酯结晶的上述精制方法，其包括从结晶表面除去清洗液的干燥工序、被干燥除去的清洗液的回收工序、含有高沸点有机溶剂和低沸点清洗液的清洗废液的精制·回收工序，十分烦杂。另

外,使用的清洗液如乙醇可以与环酯发生酯交换反应。再有,为了除去混入结晶内部的杂质,还必须进行数次的重结晶。

本发明的目的是提供对①、②中的任何一种粗环酯都适用的、用简便的方法可精制粗环酯结晶的方法。

5

发明概述

本发明为了达到上述的目的,设计了一种精制塔,在纵向延伸的筒型精制塔其下部设置了加原料结晶的加料口、在上部设置了取出精制后的结晶制品的出料口、在上述精制塔内还配置了搅拌原料结晶的搅拌装置,用这样的精制塔进行精制。

本发明具有如下的特征。即,在环酯的结晶精制方法中,将作为原料结晶的粗环酯投入到在纵向延伸的筒型精制塔的下部设置的原料结晶的加料口中,用在粗制塔中设置的搅拌装置,边使原料上升边搅拌,通过精制塔内精制结晶组分的下降融熔液与上升原料结晶的对流接触来精制原料结晶,从在上述精制塔的上部设置的出料口取出精制后的结晶制品。

在本发明中,原料结晶的精制是通过精制塔内精制结晶组分的下降融熔液和上升原料结晶的对流接触进行的。即,本专利的发明者发现了将环酯结晶和结晶融熔液对流接触,在清洗附着在结晶表面上的母液及杂质的同时,将混入结晶内部的母液及杂质通过发汗作用除去,如此进行精制的方法。

附图简述

图1表示实施本发明的精制装置的一例,图1(A)是纵向剖视图、图1(B)是图1(A)中的A-A放大剖视图。图2是表示实施本发明的其它精制装置例子的纵向剖视图。

发明实施的最佳方式

环酯

所谓环酯是指二羧酸和二醇的缩合物、或指2分子羧基羧酸脱水缩合形成的环状物质,作为羧基羧酸可列举如:羧基乙酸、乳酸、3-羧基丁酸、4-羧基丁酸、3-羧基戊酸、3-羧基己酸等。

为了精制该环酯、制得制品，要对已述的两种粗环酯、即①不含溶剂的环酯结晶或②附着了高沸点有机溶剂的环酯结晶进行精制。精制时，无论是哪种粗环酯都可使用下述图 1 及图 2 所示的任一形式的装置。

5 首先，在介绍精制方法前，先就两种形式的装置加以说明。

在图 1 的装置中，如图 1 (A) 中所示精制塔 1 呈竖型筒状，内部设置了搅拌装置 2。如图 1 (B) 所示，搅拌装置 2 有两根纵向延伸的旋转轴体 2A、各旋转轴体 2A 上安装了多个搅拌桨 2B。两根旋转轴体 2A 既可同向旋转也可逆向旋转。无论哪种情况下，搅拌桨 2B 优选具有在旋转轴体 2A 旋转时形成上升流的相对于水平面的倾角。在两根旋转轴体 2A 上安装的搅拌桨 2B，在本实施状态中，如图 1 (B) 中所示，从上方往下看时，两者的搅拌桨 2B 的旋转面有部分重叠。因有了该重叠的部分，所以搅拌能力提高。

上述精制塔 1 的下部设置了加料口 3，由这里提供原料结晶。在该加料口 3 里，虽然没有图示出来，但是设有螺旋输送机等供料装置，可将原料结晶压入精制塔 1 内。

在上述精制塔 1 的上部设有取出精制后结晶制品的出料口 4 和从外部向精制塔内提供精制结晶组分融熔液的供料机构 5。上述融熔液供料机构 5 呈供料管的形态，可提供规定量的预先准确判断温度等状况的融熔液。

另外，在上述精制塔 1 内的下部设置了过滤装置 6，与此同时，在底部还设置了杂质排放口 7。

下面介绍作为其它形式装置的图 2 所示装置，这里，与图 1 装置共同的部位处用相同符号标注。

25 该图 2 的装置是一个成直立型的精制装置，在其下部作为提供给精制塔 1 内的含杂质的被精制物质的原料粗结晶的机构，在加料口内设有螺旋输送机 3A、由塔上部配置的加热融熔器 14 使结晶融熔、并使其融熔液与沿精制塔 1 内上升的结晶对流接触，被精制的结晶从上部的出料口 4 取出。在精制塔 1 内设置了在旋转轴体 2A 上安装了搅拌桨 2B 的搅拌机 2、该搅拌机 2 具有边搅开由上述加料口提供的结晶边使其上升的功能。

下面介绍使用该装置精制粗环酯的方法。已述的①、②两种粗环

酯，无论采用哪种装置都可以同样地被精制，现就①、②两种环酯的精制方法分别进行介绍。

①不含溶剂的环酯结晶

将羟基乙酸低聚物解聚得到的不含溶剂的环酯结晶，直接由设置在精制塔 1 下部的加料口 3 处的螺旋运输机等供料装置，提供给精制塔 1 内。被提供的结晶，由于几个搅拌桨 2B 而边被搅拌边沿着精制塔 1 内上升。结晶的一部分与由精制塔 1 内上部的结晶融熔器 14 融熔或通过供料机构 5 由外部提供的融熔环酯一起形成下降融熔液，通过与上升原料结晶的对流接触，清洗附着在结晶表面上的杂质，并同时将混入结晶内部的杂质通过发汗作用除去，如此对结晶进行精制。被精制的结晶从精制塔 1 的上部出料口 4 放出、杂质通过精制塔 1 下部的过滤装置 6 由杂质出料口 7 放出。

②附着了高沸点有机溶剂的环酯结晶

羟基乙酸低聚物在高沸点有机溶剂中解聚，使环酯与高沸点有机溶剂一起馏出，将馏出物在环酯的熔点以下冷却，再将得到的环酯结晶/高沸点有机溶剂的淤浆进行固液分离，得到附着了高沸点有机溶剂的环酯结晶后，直接从设置在精制塔 1 下部的加料口 3，通过螺旋输送机等供料装置送到精制塔 1 内。这时，供料中的上述结晶物质的含量优选在 50%以上。提供的结晶由搅拌桨 2B 一边搅拌一边沿精制塔内上升。结晶的一部分与由精制塔 1 内上部的结晶融熔器 14 融熔或通过供料机构 5 从外部提供的融熔环酯一起形成下降融熔液，经与上升的原料结晶对流接触，清洗附着在结晶表面上的高沸点有机溶剂及杂质，与此同时将混入结晶内部的高沸点有机溶剂及杂质通过发汗作用除去，如此对结晶进行精制。被精制的结晶由精制塔 1 上部的出料口 4 放出，高沸点有机溶剂及杂质通过精制塔 1 下部的过滤装置 6 由杂质出料口 7 放出。

<实施例>

向使用内径为 75mm、高度为 2000mm 的 2 个圆筒叠合而成的塔的图 2 装置中，以 22.1kg/小时的速度加入 91.1 质量%的乙交酯和 8.9 质量%的邻苯二甲酸二丁酯（沸点 340℃）的混合物，可以 18.3kg/小时的速度制得纯度为 99.99%以上的乙交酯。

工业上利用的可能性

如上所述，本发明是从设置在纵向延伸的筒型精制塔的下部的原料结晶加料口加入作为原料结晶的粗环酯，用粗制塔中配置的搅拌装置边搅拌边使原料上升，通过精制塔内精制结晶组分的下降融熔液和上升原料结晶的对流接触，使原料结晶被精制，从设置在上述精制塔上部的出料口取出精制后的结晶制品，为此可获得如下的效果。

(1) 象原来的精制方法一样，不需要新的精制溶剂或清洗液。

(2) 因为不使用新的精制溶剂或清洗液，所以可简化设备。不需要进行高沸点有机溶剂的清洗、高沸点有机溶剂和清洗液的蒸馏分离、为了除去精制结晶上附着的清洗液的干燥、由干燥装置放出的清洗液的冷却回收等的工序，再有，它们的各个装置上附属的许多设备（泵、贮槽、配管等）也不需要了，另外，电、蒸汽、冷却水等可进一步节省。

(3) 即使结晶内部包含的杂质需要多次重结晶时，也容易获得高纯度的结晶。

(4) 因为是连续处理，所以操作管理容易。

(5) 可降低制品的成本。

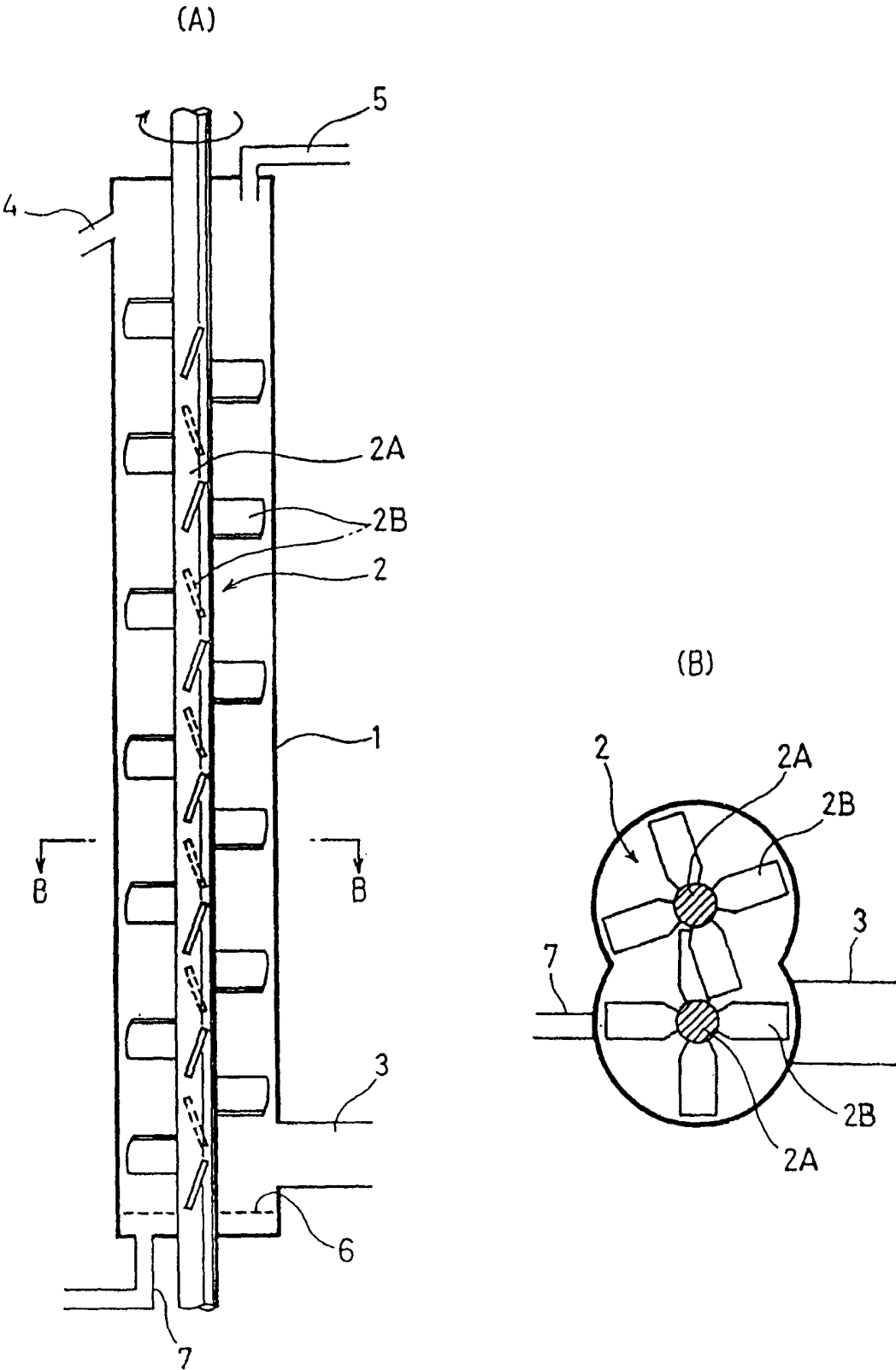


图 1

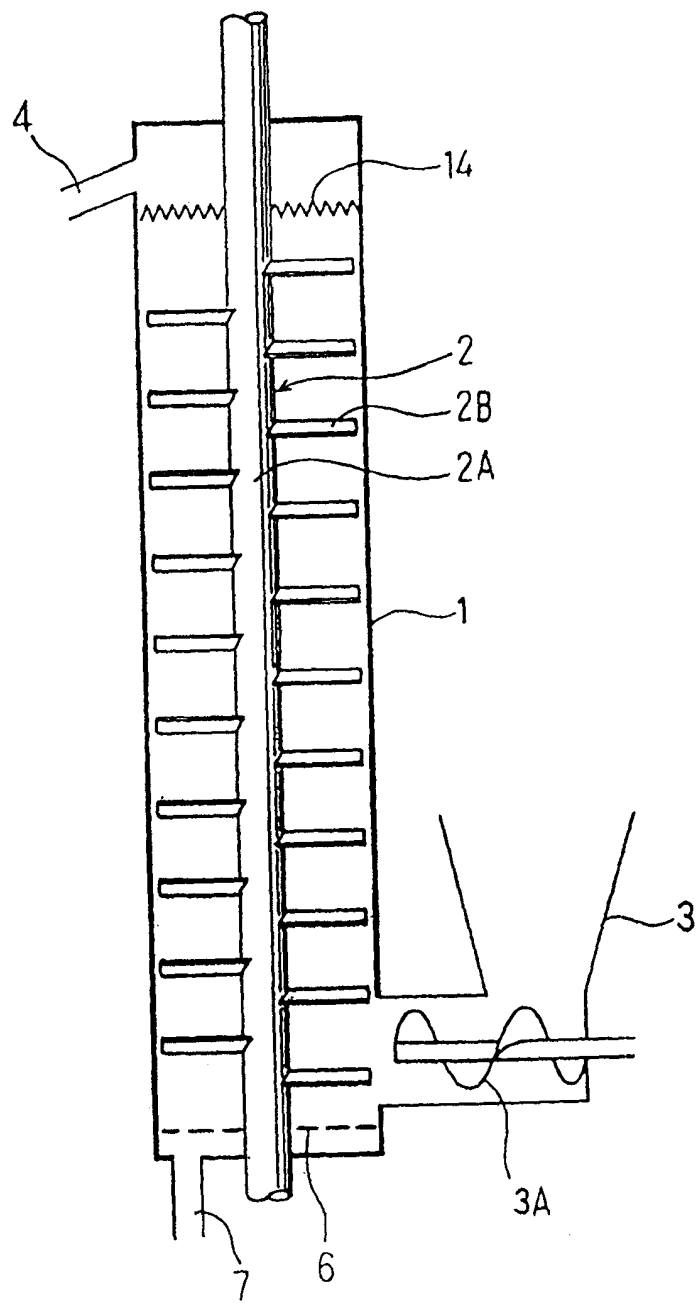


图 2