



(10) 申请公布号 CN 119384404 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202380049536.X

(22) 申请日 2023.07.13

(30) 优先权数据

2022-117125 2022.07.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025826 2023.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/018980 JA 2024.01.25

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 佐藤浩司 堤大士 北田满

宫本正纪 重广龙矢

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

*C07C 29/80* (2006.01)

*C07C 29/15* (2006.01)

*C07C 29/88* (2006.01)

*C07C 31/20* (2006.01)

*C08G 18/42* (2006.01)

*C08G 63/12* (2006.01)

*C12P 7/18* (2006.01)

权利要求书1页 说明书33页

(54) 发明名称

1,6-己二醇组合物的制造方法、1,6-己二醇  
组合物和聚合物

(57) 摘要

本发明的目的在于提供反应性优异的源自  
生物质资源的1,6-己二醇组合物的考虑到环境  
的制造方法、由该制造方法得到的反应性优异的  
1,6-己二醇组合物、使该1,6-己二醇组合物进行  
反应而得到的反应性优异的聚合物。本发明的制  
造方法涉及以下的1,6-己二醇组合物的制造方  
法,其包括:由从源自生物质资源的原料得到的  
6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组  
合物的工序(1);以及通过离子交换和/或蒸馏对工  
序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化工序  
(2)。

1. 一种1,6-己二醇组合物的制造方法,其包括:

由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物的工序(1)、以及

通过离子交换和/或蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序(2),

所述1,6-己二醇组合物含有:1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、以及6-羟基己醛和/或其衍生物(B),

相对于所述1,6-己二醇组合物的总量,所述一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的含量为100质量ppm以下,并且

相对于所述1,6-己二醇组合物的总量,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,所述工序(1)是在70°C以下的条件下生产所述1,6-己二醇组合物的工序。

3. 根据权利要求1所述的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,所述工序(1)是在50°C以下的条件下生产所述1,6-己二醇组合物的工序。

4. 根据权利要求1所述的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,所述工序(1)是利用微生物来生产所述1,6-己二醇组合物的工序。

5. 一种1,6-己二醇组合物,其中,通过权利要求1~4中任一项所述的1,6-己二醇组合物的制造方法而得到的所述1,6-己二醇组合物含有:1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、以及6-羟基己醛和/或其衍生物(B),

相对于所述1,6-己二醇组合物的总量,一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量为100质量ppm以下,并且

相对于所述1,6-己二醇组合物的总量,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下。

6. 一种聚合物,其以权利要求5所述的1,6-己二醇组合物作为反应原料。

7. 根据权利要求6所述的聚合物,其中,所述聚合物为聚酯或聚氨酯。

## 1,6-己二醇组合物的制造方法、1,6-己二醇组合物和聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及1,6-己二醇组合物的制造方法、1,6-己二醇组合物和聚合物。

### 背景技术

[0002] 1,6-己二醇(1,6-HD)组合物是用于制造聚酯、聚氨酯等聚合物的有用的中间产物。一直以来,1,6-己二醇组合物通过以下方式来生产:将通过氧化作为石油化学制品的环己烷而生成的己二酸、6-羟基己酸、戊二酸等的羧酸混合物进行酯化后进行氢化,并进行蒸馏纯化。

[0003] 另一方面,在近年来的环境意识的提高中,期望源自生物质资源的原料,而不是对全球变暖造成影响的源自石油的原料,关于1,6-己二醇,也进行了利用微生物由源自生物质资源的原料来生产源自生物质资源的1,6-己二醇组合物的尝试,但是没有上市的产品。例如,在专利文献1、2中,关于使用酶的1,6-己二醇组合物的制造方法,公开了有关酶的基因信息和基于代谢途径-纯化的制造方法的记载。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-114227号公报

[0007] 专利文献2:日本专利6680671号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,在专利文献1、2中,虽然公开了考虑到环境的源自生物质资源的1,6-己二醇组合物的制造方法,但关于该1,6-己二醇组合物中所含的杂质,没有进行公开,也没有提及使用了该1,6-己二醇而得的聚酯、聚氨酯等聚合物的反应性。本发明人等在按照日本专利6680671号公报的记载而制造1,6-己二醇组合物后,使用公知的方法进行纯化,其结果是,在使用该1,6-己二醇组合物进行聚酯、聚氨酯等聚合物的反应时,确认到在以往的源自石油的1,6-己二醇组合物中未见的反应性的降低、拉伸强度伸长率(日文:引張強伸度)等物性的降低。本发明人等进行了详细研究,结果明确了,在作为源自生物质资源的1,6-己二醇组合物的原料的葡萄糖等一分子内具有2个以上仲羟基的化合物、6-羟基己醛和/或其衍生物的含量多的情况下,可观察到这样的现象。

[0010] 本发明的目的在于解决上述课题,并提供反应性优异的源自生物质资源的1,6-己二醇组合物的考虑到环境的制造方法、由该制造方法得到的反应性优异的1,6-己二醇组合物、使该1,6-己二醇组合物进行反应而得到的反应性优异的聚酯、聚氨酯等聚合物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,对于源自生物质资源的1,6-己二醇组合物而言,通过将一分子内具有2个以上仲羟基的化合物、6-羟基己醛和/或其衍生物的含量设为特定量以下,能够改善反应性,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明提供以下的发明。

[0014] [1]一种1,6-己二醇组合物的制造方法,其包括:由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物的工序(1)、以及通过离子交换和/或蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序(2),上述1,6-己二醇组合物含有:1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、以及6-羟基己醛和/或其衍生物(B),相对于上述1,6-己二醇组合物的总量,上述一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的含量为100质量ppm以下,并且相对于上述1,6-己二醇组合物的总量,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下。

[0015] [2]根据[1]的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,上述工序(1)是在70℃以下的条件下生产上述1,6-己二醇组合物的工序。

[0016] [3]根据[1]的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,上述工序(1)是在50℃以下的条件下生产上述1,6-己二醇组合物的工序。

[0017] [4]根据[1]~[3]中任一项的1,6-己二醇组合物的制造方法,其中,上述工序(1)是利用微生物来生产上述1,6-己二醇组合物的工序。

[0018] [5]一种1,6-己二醇组合物,其中,通过[1]~[4]中任一项的1,6-己二醇组合物的制造方法而得到的上述1,6-己二醇组合物含有:1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、以及6-羟基己醛和/或其衍生物(B),相对于上述1,6-己二醇组合物的总量,一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量为100质量ppm以下,并且相对于上述1,6-己二醇组合物的总量,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下。

[0019] [6]一种聚合物,其以[5]的1,6-己二醇组合物作为反应原料。

[0020] [7]根据[6]的聚合物,其中,上述聚合物为聚酯或聚氨酯。

[0021] 发明效果

[0022] 本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法由于由源自生物质资源的原料生产1,6-己二醇组合物,所以是能够削减二氧化碳排出量等的、考虑到环境的制造方法。另外,关于本发明的1,6-己二醇组合物,由于一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量为100质量ppm以下,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下,所以反应性优异。因此,本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法能够考虑到环境地制造反应性优异的1,6-己二醇组合物。

[0023] 另外,使本发明的1,6-己二醇组合物进行反应而得到的本发明的聚合物(聚酯等)也反应性优异。另外,本发明的聚氨酯具有良好的拉伸强度伸长率。

## 具体实施方式

[0024] 首先,对由本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法得到的1,6-己二醇组合物(也记载为本发明的1,6-己二醇组合物)进行说明。

[0025] <1,6-己二醇组合物>

[0026] 本发明的1,6-己二醇组合物(有时简称为“组合物”)是含有1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、以及6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的组合物。需要说明的是,在本说明书中,仲羟基是指羟基所键合的碳

原子为仲碳原子的羟基。

[0027] 在本说明书中,有时将一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)简称为“(A)成分”,(B)成分也是同样的。

[0028] <<1,6-己二醇、1,6-己二醇衍生物>>

[0029] 本发明的组合物中所含的1,6-己二醇优选为未改性的1,6-己二醇,也可以为1,6-己二醇衍生物。即,本发明的组合物至少含有1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者。

[0030] 本发明的组合物中所含的1,6-己二醇衍生物是使本发明的1,6-己二醇组合物中所含的1,6-己二醇所具有的两个羟基中的一者或两者改性而得的化合物。在此,作为将1,6-己二醇所具有的羟基改性的方法,可以使用将羟基改性的公知的方法,例如可举出醚化反应、酯化反应、利用(甲基)丙烯酸进行的改性等。

[0031] 作为上述1,6-己二醇衍生物,例如可举出1,6-己二醇二缩水甘油醚、6-羟基己基缩水甘油醚等含环氧基的1,6-己二醇衍生物;1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸6-羟基己酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯等含(甲基)丙烯酰基的1,6-己二醇衍生物;1,6-己二醇二乙氧基醚、1,6-己二醇单乙氧基醚等含乙氧基醚基的1,6-己二醇衍生物;6-丙氧基-1-己醇、1,6-二丙氧基-己烷、1,6-己二醇甲醚、1,6-二甲氧基己烷等含脂肪族烷基醚基的1,6-己二醇衍生物;6-羟基己酸丙酯、己二酸二正丙酯、6-羟基己酸甲酯、己二酸二甲酯等含脂肪酸酯基的1,6-己二醇衍生物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0032] 在本说明书中,(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的一者或两者,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯中的一者或两者。

[0033] 在本发明的组合物中,相对于组合物的总量,1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者的合计含量优选为96.00~99.99质量%,更优选为98.00~99.99质量%,进一步优选为99.50~99.99质量%。通过将(A)成分的合计含量、(B)成分的合计含量设为上述范围内,并且将1,6-己二醇组合物的纯度设为上述范围内,存在可更适宜地得到本发明效果的倾向。

[0034] 在本说明书中,1,6-己二醇和1,6-己二醇衍生物中的任一者或两者的合计含量是通过气相色谱质谱分析(GC/MS)测定的值。

[0035] <<(A)成分>>

[0036] 就(A)成分而言,只要是一分子内具有2个以上仲羟基的化合物就没有特别限定,可举出以2,3-丁二醇、赤藓糖醇、苏糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、核糖醇、艾杜糖醇、半乳糖醇、山梨糖醇、甘露醇、庚七醇为代表的脂肪族多元醇;以1,2-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、葡萄糖、果糖、肌醇、槲皮醇为代表的脂环族多元醇;以及这些化合物以任意的组合脱水缩合而成的低聚物等。它们可以是单独的,也可以为2种以上。其中,从对1,6-己二醇组合物的反应性、使该1,6-己二醇组合物进行反应而得到的聚酯等聚合物的反应性的影响大的方面出发,可以为1,4-环己烷二醇、葡萄糖。

[0037] 相对于本发明的1,6-己二醇组合物的总量,一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量(优选为1,4-环己烷二醇和葡萄糖中的任一者或两者的合计含量)为100质量ppm以下,优选为50质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下,进一步优选为5质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。由此,存在可得到本发明的组合物的良好的反应性、以本发明的组合物为反应原料的聚合物(聚酯等)的良好的反应性、以及聚氨酯的良好的被膜

物性(拉伸强度伸长率)的倾向。

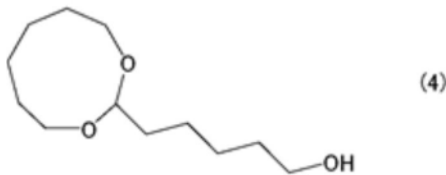
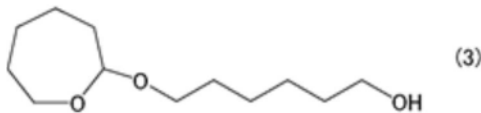
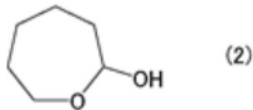
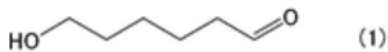
[0038] 在本说明书中,一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量是通过气相色谱质谱法(GC/MS)测定的值。

[0039] <<(B)成分>>

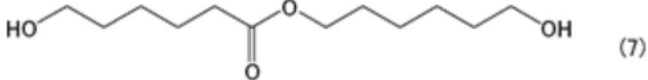
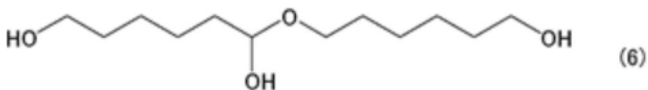
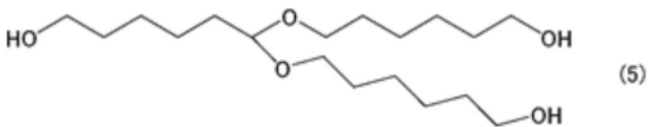
[0040] 就(B)成分而言,只要是6-羟基己醛和6-羟基己醛的衍生物中的一者或两者就没有特别限定。

[0041] 就上述6-羟基己醛的衍生物而言,只要是6-羟基己醛(下述式(1)所示的化合物)的衍生物就没有特别限定,可举出环化物、羟醛缩合物、甘油反应物、己二醇(HDO)反应物等,具体而言,例如可举出下述式(2)~(7)所示的化合物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0042] [化学式1]



[0043]



[0044] 就(B)成分而言,从对1,6-己二醇组合物的反应性、使该1,6-己二醇组合物进行反应而得到的聚酯等聚合物的反应性的影响大的方面出发,可以为6-羟基己醛。

[0045] 相对于本发明的1,6-己二醇组合物的总量,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量(优选为6-羟基己醛的含量)为1500质量ppm以下,优选为1000质量ppm以下,更优选为500质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。由此,存在可得到本发明的组合物的良好的反应性、以本发明的组合物为反应原料的聚合物(聚酯

等)的良好的反应性、以及聚氨酯的良好的拉伸强度伸长率的倾向。另外,还能够减少组合物、以组合物为反应原料的聚合物的着色、臭气。

[0046] 在本说明书中,6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量是通过气相色谱质谱法(GC/MS)测定的值。

[0047] 如上所述,通过(A)成分和(B)成分的含量为上述范围,由此本发明的组合物的反应性优异。另外,以本发明的组合物为反应原料的聚酯等聚合物也反应性优异。发挥这样的作用效果的理由尚不明确,但推测如下。

[0048] 仲羟基的反应性低,因此,如果本发明的组合物中包含大量的(A)成分,则以本发明的组合物为反应原料的聚酯等聚合物在末端具有仲羟基的情况变多,聚酯等聚合物的反应性降低。另外,如果本发明的组合物中包含大量的(B)成分,则以本发明的组合物为反应原料进行聚合反应时,产生链中断或分支。

[0049] 因此,推测通过将(A)成分的合计含量设为特定量以下、且将(B)成分的合计含量设为特定量以下,由此1,6-己二醇组合物的反应性、使该1,6-己二醇组合物进行反应而得到的聚酯等聚合物的反应性优异。

[0050] 另外,以本发明的组合物为反应原料的聚氨酯具有良好的拉伸强度伸长率。这是因为,在由本发明的组合物合成多元醇(聚氨酯的反应原料)时,具有仲羟基末端的多元醇的生成被抑制为少量。因此,推测是由于,在聚氨酯化时不发生分子量的降低,另外聚酯末端的羟基量增加,在聚氨酯化时产生分支,聚氨酯的凝聚力降低。

[0051] <<碱金属元素>>

[0052] 本发明的1,6-己二醇组合物优选进一步含有碱金属元素。

[0053] 通常,如果将聚酯在水的存在下进行加热,则脱水缩合反应时的催化剂残渣与聚酯的酯键部分配位键合,发生酯的水解反应,而碱金属元素阻碍催化剂残渣与聚酯的酯部分配位。由此,能够适宜地抑制聚酯和具有酯键的聚氨酯的水解,可得到良好的耐水解性。

[0054] 另一方面,在组合物含有大量碱金属元素的情况下,在合成聚酯等聚合物时,有可能与催化剂配位键合而使催化剂本来的作用、即增加聚合反应的速度的作用降低。因此,在本发明的1,6-己二醇组合物中,通过仅含有特定量的碱金属元素,能够抑制催化剂本来的作用因碱金属而过度降低,因此在合成聚酯或聚氨酯等聚合物时也不会产生不良影响。

[0055] 因此,本发明的1,6-己二醇组合物进一步含有碱金属元素,如果含有特定量的碱金属元素,则能够对聚合物赋予良好的耐水解性。此外,在将本发明的1,6-己二醇组合物作为反应原料而合成聚酯、聚氨酯等聚合物时也不产生不良影响,使该1,6-己二醇组合物进行反应而得到的聚合物(例如聚酯、具有酯键的聚氨酯)具有良好的耐水解性。

[0056] 因此,具体而言,相对于本发明的1,6-己二醇组合物的总量,碱金属元素的合计含量优选为0.1~1000质量ppm。

[0057] 上述碱金属元素没有特别限定,可举出锂、钠、钾、铷、铯等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选钠、钾。

[0058] 本发明的组合物中所含的碱金属元素的存在状态没有特别限定,可以为碱金属单质、碱金属化合物、碱金属离子等。

[0059] 作为碱金属化合物的具体例,可举出上述碱金属元素与乙酸、磷酸、硝酸等酸的金属盐等。

[0060] 相对于本发明的1,6-己二醇组合物的总量,碱金属元素的合计含量(优选钠金属元素和钾金属元素中的任一者或两者的合计含量)为0.1~1000质量ppm,优选为0.1~800质量ppm,更优选为0.1~600质量ppm。如果碱金属的合计含量为0.1质量ppm以上,则可得到更良好的反应性、耐水解性、拉伸强度伸长率,如果为1000质量ppm以下,则在合成聚合物时,例如在以1,6-己二醇组合物为原料而合成聚酯或聚氨酯时存在可得到更良好的反应性的倾向。

[0061] 在本说明书中,碱金属的合计含量是通过电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS)测定的值。

[0062] <<甘油>>

[0063] 本发明的1,6-己二醇组合物可以进一步含有甘油,甘油相对于组合物的总量的含量优选为2000质量ppm以下,更优选为1500质量ppm以下,进一步优选为1000质量ppm以下,特别优选为500质量ppm以下,最优选为0质量ppm(不包含)。如果甘油的含量为2000质量ppm以下,则在使1,6-己二醇组合物进行反应而合成聚酯等聚合物时,能够抑制甘油过量地掺入到聚合物中,因此,能够更适宜地抑制聚酯等聚合物的分支的产生、凝胶化的产生,存在可得到更良好的反应性的倾向。

[0064] 在本说明书中,甘油的含量是通过气相色谱质谱分析(GC/MS)测定的值。

[0065] 本发明的1,6-己二醇组合物只要以(A)成分的合计含量和(B)成分的合计含量处于上述范围内的方式制造即可。

[0066] 另外,对于本发明的1,6-己二醇组合物而言,在碱金属的含量少的情况下,例如添加乙酸、磷酸、硝酸等酸与碱金属的金属盐,使碱金属的合计含量处于上述范围内即可。

[0067] <1,6-己二醇组合物的制造方法>

[0068] 作为本发明的1,6-己二醇组合物,具体而言,可以适宜地使用由以下的环境友好的制造方法(本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法)得到的1,6-己二醇组合物(衍生自生物质资源的1,6-己二醇组合物)。

[0069] 对本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法进行说明。

[0070] 本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法包括:由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物的工序(1)、以及通过离子交换和/或蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序(2)。

[0071] <<工序(1)>>

[0072] 工序(1)是由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物的工序。在此,所谓的由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物,是指由源自生物质资源的原料经由6-羟基己酸和/或其衍生物而生产1,6-己二醇组合物。所谓的经由6-羟基己酸和/或其衍生物,只要经过6-羟基己酸和/或其衍生物即可,例如,可以是在微生物的细胞内由源自生物质资源的原料经过6-羟基己酸和/或其衍生物而转化为1,6-己二醇组合物的工序,也可以是利用微生物由源自生物质资源的原料生产6-羟基己酸和/或其衍生物、直接使用包含该化合物的培养液并利用微生物转化为1,6-己二醇组合物的工序,还可以是对上述培养液进行纯化、在不同的反应槽中利用微生物将该化合物转化为1,6-己二醇组合物的工序。

[0073] 就6-羟基己酸的衍生物而言,只要是6-羟基己酸的衍生物就没有特别限定,例如

可举出:作为6-羟基己酸的硫酯的6-羟基-己酰基-CoA、6-羟基己酸的环化物、6-羟基己酸彼此的缩合物、6-羟基己酸与1,6-己二醇的缩合物等酯化合物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选作为6-羟基己酸的硫酯的6-羟基-己酰基-CoA。

[0074] 在本说明书中,CoA是指辅酶A。

[0075] 就上述6-羟基己酸和/或其衍生物而言,优选6-羟基己酸、6-羟基-己酰基-CoA,更优选6-羟基己酸。

[0076] 上述工序(1)优选为在70℃以下的条件生产1,6-己二醇组合物的工序,更优选为在50℃以下的条件下生产1,6-己二醇组合物的工序。温度的下限没有特别限定,优选为20℃以上。通过在较低温度下进行生产,能够削减制造时的二氧化碳排出量,并且能够减少伴随脱水的环状化之类的副反应,能够抑制环状低聚物等副产物的生成。由此,还能够抑制在汽车内饰材料等中成为问题的起雾。此外,高分子链的堆积阻碍因子得以减少,能够提高被膜物性。

[0077] 上述工序(1)例如使用能够生产(生物合成)1,6-己二醇的微生物进行即可。作为能够生产1,6-己二醇的微生物,例如可举出日本特开2020-114227号公报、日本专利6680671号公报中记载的微生物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。本领域技术人员基于上述公报等公知技术,可以容易地制造或获取能够生产1,6-己二醇的微生物。

[0078] 通过微生物内的代谢途径,从而生产3-氧代丙酸酯、3-羟基丙醛。

[0079] 对3-羟基丙醛在微生物中的生产的一个例子进行说明。如日本专利6680671号公报的图1等中记载的那样,在微生物内,通过戊糖磷酸途径(PP途径)等糖酵解系统的代谢途径,由糖(五碳糖、六碳糖)生产3-磷酸甘油醛。同样地,在微生物内,通过代谢途径由甘油生产3-磷酸甘油醛。然后,通过微生物所具有的多种酶进行催化的反应,由3-磷酸甘油醛生产3-羟基丙醛。另外,通过二醇脱水酶和/或甘油脱水酶,由甘油通过1反应生产3-羟基丙醛。

[0080] 对3-氧代丙酸酯在微生物中的生产的一个例子进行说明。如日本专利6680671号公报的图1等所记载的那样,在微生物内,通过埃姆登-迈耶霍夫途径(EM途径)等糖酵解系统的代谢途径,由糖(五碳糖、六碳糖)生产3-磷酸甘油酸、2-磷酸甘油酸。利用日本专利6680671号公报的表1等中记载的酶、或甘油酸激酶的逆反应,由3-磷酸甘油酸、2-磷酸甘油酸生产甘油酸。通过二醇脱水酶和/或甘油脱水酶由甘油酸生产3-氧代丙酸酯。此外,也可以通过酮酸脱羧酶由作为TCA循环的代谢中间体的草酰乙酸在1反应中生产。草酰乙酸也可以不经过TCA循环而是通过磷酸烯醇丙酮酸羧化酶、丙酮酸羧化酶由糖生产。

[0081] 利用例如日本专利6680671号公报的图2~5所示的各种途径,由通过微生物内的代谢途径生产的3-氧代丙酸酯、3-羟基丙醛生产1,6-己二醇。

[0082] 作为能够由3-氧代丙酸酯、3-羟基丙醛生产1,6-己二醇的微生物、即能够生产1,6-己二醇的微生物的适宜的1例,可举出以下的微生物。

[0083] 具有编码1,6-己二醇途径的10种酶的基因的微生物,所述10种酶包含4,6-二羟基-2-氧代-己酸醛缩酶(日本专利6680671号公报的图中的2A)、4,6-二羟基-2-氧代-己酸4-脱水酶(日本专利6680671号公报的图中的2B)、6-羟基-3,4-脱氢-2-氧代己酸3-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2C)、6-羟基-2-氧代己酸2-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2D)、2,6-二羟基-己酸CoA-转移酶(日本专利6680671号公报的图中的2E)、2,6-二羟基-己酰基-CoA2-脱水酶(日本专利6680671号公报的图中的2F)、6-羟基-2,3-脱氢-

己酰基-CoA2,3-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2G)、6-羟基己酰基-CoA-转移酶(日本专利6680671号公报的图中的4F3)、6-羟基己酸1-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的5R)和6-羟基己醛1-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的5S)。

[0084] 就上述具有编码1,6-己二醇途径的10种酶的基因的微生物而言,只要具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因就没有特别限定,例如可举出原核生物、真核生物。

[0085] 另外,作为上述具有编码1,6-己二醇途径的10种酶的基因的微生物,可以是以具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的方式导入了上述基因(酶)的全部和/或部分而成的基因重组微生物。例如,在要使用的微生物仅具有上述10种酶中的8种酶的情况下,将编码剩余2种酶的基因导入到该微生物中即可。另外,在要使用的微生物仅具有上述10种酶中的一部分酶的情况下,也可以并用具有编码剩余酶的基因的单一/多种微生物。

[0086] 此外,上述微生物优选具有编码二醇脱水酶和/或甘油脱水酶的基因。

[0087] 在此,基因的导入可以通过公知的方法进行。

[0088] 作为原核生物,例如可举出细菌等。

[0089] 作为真核生物,例如可举出酵母、丝状菌等。

[0090] 作为细菌,例如可举出属于肠杆菌科(Enterobacteriaceae)的细菌、棒杆菌型细菌(日文:コリネ型細菌)、芽孢杆菌属细菌、醋酸菌、放线菌、乳酸菌等。

[0091] 作为属于肠杆菌科的细菌,例如可举出属于埃希氏菌(*Escherichia*)属、肠杆菌(*Enterobacter*)属、泛菌(*Pantoea*)属、克雷伯氏菌(*Klebsiella*)属、沙雷氏菌(*Serratia*)属、欧文氏菌(*Erwinia*)属、光杆状菌(*Photobacterium*)属、普罗威登斯菌(*Providencia*)属、沙门氏菌(*Salmonella*)属、摩根氏菌(*Morganella*)属等的细菌。具体而言,可以采用根据NCBI(National Center for Biotechnology Information)的数据库(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Taxonomy/Browser/wwwtax.cgi?id=91347>)中使用的分类法而被分类为肠杆菌科的细菌。

[0092] 作为埃希氏菌属细菌,没有特别限定,可举出通过微生物学的专家所知的分类被分类为埃希氏菌属的细菌。作为埃希氏菌属细菌,例如可举出Neidhardt等的著作(Backmann, B. J. 1996. Derivations and Genotypes of some mutant derivatives of *Escherichia coli* K-12, p.2460-2488. Table 1. In F. D. Neidhardt(ed.), *Escherichia coli* and *Salmonella* Cellular and Molecular Biology/Second Edition, American Society for Microbiology Press, Washington, D.C.)中记载的细菌。作为埃希氏菌属细菌,例如可举出大肠杆菌(*Escherichia coli*)。作为大肠杆菌,例如可举出W3110株(ATCC 27325)、MG1655株(ATCC 47076)等大肠杆菌K-12株;大肠杆菌K5株(ATCC 23506);BL21(DE3)株等大肠杆菌B株;以及它们的衍生菌株。

[0093] 作为肠杆菌属细菌,例如可举出聚团肠杆菌(*Enterobacter agglomerans*)、产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*)。作为泛菌属细菌,例如可举出菠萝泛菌(*Pantoea ananatis*)、斯氏泛菌(*Pantoea stewartii*)、成团泛菌(*Pantoea agglomerans*)、柠檬泛菌(*Pantoea citrea*)。作为欧文氏菌属细菌,例如可举出梨火疫病欧文氏菌(*Erwinia amylovora*)、胡萝卜软腐欧文氏菌(*Erwinia carotovora*)。作为克雷伯氏菌属细菌,例如可举出植生克雷伯氏菌(*Klebsiella planticola*)。

[0094] 作为棒杆菌型细菌,例如可举出属于棒杆菌属(*Corynebacterium*)、短杆菌属

(*Brevibacterium*)和微杆菌属(*Microbacterium*)等的细菌。

- [0095] 作为棒杆菌型细菌,具体而言,可举出如下种类。
- [0096] 嗜乙酰乙酸棒杆菌(*Corynebacterium acetoacidophilum*)
- [0097] 醋谷氨酸棒状杆菌(*Corynebacterium acetoglutamicum*)
- [0098] 解烷棒状杆菌(*Corynebacterium alkanolyticum*)
- [0099] 帚石南棒状杆菌(*Corynebacterium callunae*)
- [0100] 钝齿棒状杆菌(*Corynebacterium crenatum*)
- [0101] 谷氨酸棒状杆菌(*Corynebacterium glutamicum*)
- [0102] 百合棒状杆菌(*Corynebacterium lilium*)
- [0103] 栖糖蜜棒杆菌(*Corynebacterium melassecola*)
- [0104] 热产氨棒杆菌(有效棒杆菌)(*Corynebacterium thermoaminogenes* (*Corynebacterium efficiens*))
- [0105] 力士棒杆菌(*Corynebacterium herculis*)
- [0106] 叉开短杆菌(谷氨酸棒状杆菌)(*Brevibacterium divaricatum*(*Corynebacterium glutamicum*))
- [0107] 黄色短杆菌(谷氨酸棒状杆菌)(*Brevibacterium flavum*(*Corynebacterium glutamicum*))
- [0108] 未成熟短杆菌(*Brevibacterium immariophilum*)
- [0109] 乳糖发酵短杆菌(谷氨酸棒状杆菌)(*Brevibacterium lactofermentum* (*Corynebacterium glutamicum*))
- [0110] 玫瑰色短杆菌(*Brevibacterium roseum*)
- [0111] 解糖短杆菌(*Brevibacterium saccharolyticum*)
- [0112] 硫殖短杆菌(*Brevibacterium thiogenitalis*)
- [0113] 产氨棒杆菌(停滞棒杆菌)(*Corynebacterium ammoniagenes*(*Corynebacterium stationis*))
- [0114] 白色短杆菌(*Brevibacterium album*)
- [0115] 蜡状短杆菌(*Brevibacterium cerinum*)
- [0116] 嗜氨微杆菌(*Microbacterium ammoniaphilum*)
- [0117] 作为棒杆菌型细菌,具体而言,可举出如下的菌株。
- [0118] 嗜乙酰乙酸棒杆菌ATCC 13870
- [0119] 醋谷氨酸棒状杆菌ATCC 15806
- [0120] 解烷棒状杆菌ATCC 21511
- [0121] 帚石南棒状杆菌ATCC 15991
- [0122] 钝齿棒状杆菌AS1.542
- [0123] 谷氨酸棒状杆菌ATCC 13020、ATCC 13032、ATCC 13060、ATCC 13869、FERM BP-734
- [0124] 百合棒状杆菌ATCC 15990
- [0125] 栖糖蜜棒杆菌ATCC 17965
- [0126] 有效棒杆菌(热产氨棒杆菌)AJ12340 (FERM BP-1539)
- [0127] 力士棒杆菌ATCC 13868

- [0128] 叉开短杆菌(谷氨酸棒状杆菌) ATCC 14020
- [0129] 黄色短杆菌(谷氨酸棒状杆菌) ATCC 13826、ATCC 14067、AJ12418 (FERM BP-2205)
- [0130] 未成熟短杆菌 ATCC 14068
- [0131] 乳糖发酵短杆菌(谷氨酸棒状杆菌) ATCC 13869
- [0132] 玫瑰色短杆菌 ATCC 13825
- [0133] 解糖短杆菌 ATCC 14066
- [0134] 硫殖短杆菌 ATCC 19240
- [0135] 产氨棒杆菌(停滞棒杆菌) ATCC 6871、ATCC 6872
- [0136] 白色短杆菌 ATCC 15111
- [0137] 蜡状短杆菌 ATCC 15112
- [0138] 嗜氨微杆菌 ATCC 15354

[0139] 需要说明的是,就棒杆菌属细菌而言,也包括以往被分类为短杆菌属但现在统归到棒杆菌属的细菌(Int. J. Syst. Bacteriol., 41, 255 (1991))。另外,就停滞棒杆菌而言,也包括以往被分类为产氨棒杆菌但通过16S rRNA的碱基序列分析等被再分类为停滞棒杆菌的细菌(Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 60, 874-879 (2010))。

[0140] 作为芽孢杆菌属细菌,例如可举出枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)、地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)、短芽孢杆菌(*Bacillus brevis*)、多黏芽孢杆菌(*Bacillus polymixa*)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*Bacillus stearothermophilus*)。作为枯草芽孢杆菌,具体而言,例如可举出枯草芽孢杆菌168 Marburg株(ATCC 6051)、枯草芽孢杆菌PY79株(Plasmid, 1984, 12, 1-9)。作为解淀粉芽孢杆菌,具体而言,例如可举出解淀粉芽孢杆菌T株(ATCC 23842)、解淀粉芽孢杆菌N株(ATCC 23845)。

[0141] 作为醋酸菌,例如可举出属于葡萄糖杆菌(*Gluconobacter*)属、醋杆菌(*Acetobacter*)属、葡萄糖醋杆菌(*Gluconacetobacter*)属、喜酸菌(*Acidicaldus*)属、嗜酸菌(*Acidiphilium*)属、酸球形菌(*Acidisphaera*)属、酸胞菌(*Acidocella*)属、酸单胞菌(*acidomonas*)属、亚细亚菌(*asaia*)属、别尔纳普氏菌(*Belnapia*)属、脆弱球菌(*Craurococcus*)属、颗粒杆菌(*Granulibacter*)属、柯扎克氏菌(*Kozakia*)属、利亚杆菌(*Leahibacter*)属、鼠球菌(*Muricoccus*)属、新亚细亚菌(*Neoasaia*)属、嗜油单胞菌(*Oleomonas*)属、副脆弱球菌(*Paracraurococcus*)属、红球形菌(*Rhodopila*)属、玫瑰球菌(*Roseococcus*)属、如比特皮达(*Rubritepida*)属、糖杆菌(*Saccharibacter*)属、星状菌(*Stella*)属、斯瓦米纳坦氏菌(*Swaminathania*)属、替考球菌(日文:テイコッカス)属、扎瓦尔金氏菌(*Zavarzinia*)属等的细菌。

[0142] 作为醋酸菌的具体例,例如可举出氧化葡萄糖杆菌(*Gluconobacter oxydans*)、木醋杆菌(*Acetobacter xylinum*)、甲醇酸单胞菌(*Asidomonas methanolicus*)、*Asaia bogorensis*、*Asaia krungthepensis*、*Belnapia moabensis*、木葡萄糖酸醋杆菌(*Gluconacetobacter xylinus*)、贝塞斯达粒杆菌(*Granulibacter bethesdensis*)、*Kozakia baliensis*、*Oleomonas saganensis*等。

[0143] 作为放线菌,例如可举出属于放线菌(*Actinomyces*)属、分枝杆菌

(*Mycobacterium*) 属、诺卡氏菌 (*Nocardia*) 属、链霉菌 (*Streptomyces*) 属、游动放线菌 (*Actinoplanes*) 属、红球菌 (*Rhodococcus*) 属等的细菌。

[0144] 作为放线菌的具体例,例如可举出天蓝色链霉菌 (*Streptomyces coelicolor*)、灰色链霉菌 (*Streptomyces griseus*)、除虫链霉菌 (*Streptomyces avermitilis*)、佐氏红球菌 (*Rhodococcus zopfii*) 等。

[0145] 作为乳酸菌,例如可举出属于乳酪杆菌 (*Lacticaseibacillus*) 属、乳杆菌 (*Lactobacillus*) 属、联合乳杆菌 (*Ligilactobacillus*) 属、粘液乳杆菌 (*Limosilactobacillus*) 属、液体乳杆菌 (*Liquorilactobacillus*) 属、乳植杆菌 (*Lactiplantibacillus*) 属、链球菌 (*Streptococcus*) 属、乳球菌 (*Lactococcus*) 属、肠球菌 (*Enterococcus*) 属等的细菌。

[0146] 作为乳酸菌的具体例,例如可举出干酪乳杆菌 (*Lacticaseibacillus casei*)、格氏乳杆菌 (*Lactobacillus gasseri*)、嗜酸乳杆菌 (*Lactobacillus acidophilus*)、瑞士乳杆菌 (*Lactobacillus helveticus*)、德氏乳杆菌保加利亚亚种 (*Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*)、德氏乳杆菌德氏亚种 (*Lactobacillus delbrueckii* subsp. *delbrueckii*)、约氏乳杆菌 (*Lactobacillus johnsonii*)、唾液联合乳杆菌 (*Ligilactobacillus salivarius*)、发酵粘液乳杆菌 (*Limosilactobacillus fermentum*)、苹果液体乳杆菌 (*Liquorilactobacillus mali*)、植物乳植物杆菌 (*Lactiplantibacillus plantarum*)、嗜热链球菌 (*Streptococcus thermophilus*)、乳酸乳球菌乳亚种 (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis*)、乳酸乳球菌乳脂亚种 (*Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*)、植物乳球菌 (*Lactococcus plantarum*)、棉子糖乳球菌 (*Lactococcus raffinolactis*)、乳脂乳球菌 (*Lactococcus cremoris*)、粪肠球菌 (*Enterococcus faecalis*)、屎肠球菌 (*Enterococcus faecium*) 等。

[0147] 作为上述细菌以外的细菌,例如可举出属于假单胞菌 (*Pseudomonas*) 属、土壤杆菌 (*Agrobacterium*) 属、脂环酸杆菌属 (*Alicyclobacillus*)、节杆菌 (*Arthrobacter*) 属、固氮菌 (*Azotobacter*) 属、着色菌 (*Chromatium*) 属、甲基杆菌 (*Methylobacterium*) 属、红杆菌 (*Rhodobacter*) 属、红假单胞菌 (*Rhodopseudomonas*) 属、红螺菌 (*Rhodospirillum*) 属、发酵单胞菌 (*Zymomonas*) 属、无色杆菌 (*Achromobacter*) 属、气杆菌 (*Aerobacter*) 属、产碱杆菌 (*Alcaligenes*) 属、节杆菌 (*Arthrobacter*) 属、欧文氏菌 (*Erwinia*) 属、微杆菌 (*Microbacterium*) 属、微球菌 (*Micrococcus*) 属、精蛋白杆菌 (*Protaminobacter*) 属、变形杆菌 (*Proteus*) 属、八叠球菌 (*Sartina*) 属、黄单胞菌 (*Xanthomonas*) 属、气单胞菌 (*Aeromonas*) 属、黄杆菌 (*Flavobacterium*) 属、根瘤菌 (*Rhizobium*) 属等的细菌。

[0148] 作为酵母,例如可举出属于酵母菌 (*Saccharomyces*) 属、念珠菌 (*Candida*) 属、毕赤酵母 (*Pichia*) 属、裂殖酵母 (*Schizosaccharomyces*) 属、克鲁维酵母 (*Kluyveromyces*) 属、红酵母 (*Rhodotorula*) 属、隐球菌 (*Cryptococcus*) 属、球拟酵母 (*Torulopsis*) 属、汉逊酵母 (*Hansenula*) 属、伊萨酵母 (*Issatchenkia*) 属、克鲁维酵母 (*Kluyveromyces*) 属、亚罗酵母 (*Yarrowia*) 属等的酵母。

[0149] 作为酵母的具体例,例如可举出酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*)、产朊假丝酵母 (*Candida utilis*)、巴斯德毕赤酵母 (*Pichia pastoris*)、多形汉逊酵母 (*Hansenula polymorpha*)、粟酒裂殖酵母 (*Schizosaccharomyces pombe*) 等。

[0150] 作为丝状菌(霉菌),例如可举出属于曲霉(*Aspergillus*)属、拟青霉(*Paecilomyces*)属、青霉(*Penicillium*)属、脉孢菌(*Neurospora*)属、木霉(*Trichoderma*)属、镰刀菌(*Fusarium*)属、金孢子菌(*Chrysosporium*)属等的细菌。

[0151] 作为丝状菌(霉菌)的具体例,例如可举出米曲霉(*Aspergillus oryzae*)、*Paecilomyces saturatus*、*Paecilomyces divaricatus*、卡地干酪青霉(*P.camemberti*)等。

[0152] 这些菌株例如可以从美国典型培养物保藏中心(地址12301 Parklawn Drive, Rockville, Maryland 20852 P.O. Box 1549, Manassas, VA 20108, United States of America)获得。即,赋予与各菌株对应的登记编号,可以利用该登记编号来接受分售(参照<http://www.atcc.org/>)。与各菌株对应的登记编号记载于美国典型培养物保藏中心的目录中。另外,这些菌株例如可以从保藏了各菌株的保藏机构获取。

[0153] 上述微生物可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选原核生物,更优选细菌,进一步优选属于肠杆菌科的微生物,特别优选属于埃希氏菌属的微生物,最优选大肠杆菌。即,优选具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的原核生物,更优选具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的细菌,进一步优选具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的属于肠杆菌科的微生物,特别优选具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的属于埃希氏菌属的微生物,最优选具有编码上述1,6-己二醇途径的10种酶的基因的大肠杆菌。

[0154] 在外源性地将上述基因(酶)导入到微生物中并使其表达的情况下,优选的是,上述4,6-二羟基-2-氧代-己酸醛缩酶是由大肠杆菌的HpaI基因编码的2,4-二羟基庚-2-烯-1,7-二酸醛缩酶,上述4,6-二羟基-2-氧代-己酸4-脱水酶是由大肠杆菌的HpcG/HpaH基因编码的2-氧代-庚-4-烯-1,7-二酸水合酶,上述6-羟基-3,4-脱氢-2-氧代己酸3-还原酶是*Arabidopsis thaliana*的GenBank登录号CAC01710.1的NADP依赖性烯醛还原酶(日文:アルケナルレダクターゼ)P1,上述6-羟基-2-氧代己酸2-还原酶是由乳酸乳球菌的panE基因编码的D-2-羟基酸脱氢酶,上述2,6-二羟基-己酸CoA-转移酶和上述6-羟基己酰基-CoA-转移酶是由艰难梭菌的HadA基因编码的戊烯二酸-CoA-转移酶,上述2,6-二羟基-己酰基-CoA2-脱水酶是由艰难梭菌表达的2-羟基异己酰基-CoA脱水酶,上述6-羟基-2,3-脱氢-己酰基-CoA2,3-还原酶是齿垢密螺旋体的GenBank登录号AE017248的反式-2-烯酰基CoA还原酶,上述6-羟基己酸1-还原酶是艾阿华诺卡氏菌的GenBank登录号AAR91681.1的ATP/NADPH-CAR,以及/或者上述6-羟基己醛1-还原酶是红球菌的GenBank登录号AAN37489.1的6-羟基己酸脱氢酶。

[0155] 通过使用上述微生物,能够进行(a)经由羟醛加成将C<sub>3</sub>醛和丙酮酸转化为C<sub>6</sub>β-羟基酮中间体的工序、以及接下来(b)经由酶促工序将该C<sub>6</sub>β-羟基酮中间体转化为1,6-己二醇或其溶剂化物的工序。在此,优选的是,转化包括烯酰基或烯醇化物的还原、酮的还原、醛的还原、脱水、硫酯的形成、硫酯的还原、或它们的组合。

[0156] 另外,优选进一步包括由选自甘油、五碳糖、六碳糖、磷酸甘油酯、其他碳源、糖酵解途径的中间体、丙酸代谢的中间体或它们的组合中的供给源来制备C<sub>3</sub>醛和丙酮酸的工序。

[0157] 另外,C<sub>3</sub>醛经由一系列酶促工序而得到,在此,该酶促工序优选包括二醇的脱水。

[0158] 更具体而言,通过使用上述微生物,由通过微生物内的代谢途径生产的3-氧代丙

酸酯、3-羟基丙醛、并通过日本专利6680671号公报的图2、图5所示的2A、2B、2C、2D、2E、2F、2G、4F3、5R、5S的途径来生产1,6-己二醇。在该生物合成途径中,通过进行直至2G的途径的酶反应来生产6-羟基-己酰基-CoA,然后,通过进行4F3的酶反应来生产6-羟基己酸,然后,通过进行5R的酶反应来生产6-羟基己醛,然后,通过进行5S的酶反应来生产1,6-己二醇。

[0159] 因此,通过在包含源自生物质资源的原料的培养基中培养上述微生物,能够实施上述工序(1)。即,通过在包含源自生物质资源的原料的培养基中培养上述微生物,能够由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物。

[0160] 就上述源自生物质资源的原料而言,没有特别限定,可举出木糖、木酮糖、核酮糖(日文:リブロース)、阿拉伯糖、来苏糖、核糖等五碳糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、塔罗糖、半乳糖、果糖、阿洛酮糖、山梨糖或塔格糖等六碳糖等单糖类、乳糖、纤维二糖、蔗糖、麦芽糖等二糖类、淀粉、纤维素、琼脂糖、葡聚糖等多糖类、山梨糖醇、乙醇、甘油等醇类、蛋白胨、胰蛋白胨、酪蛋白氨基酸等培养基成分中使用的碳源;蛋白胨、胰蛋白胨、酪蛋白氨基酸、酵母提取物、肉提取物、玉米浆等有机氮化合物等培养基成分中使用的氮源。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选培养基成分中使用的碳源,更优选单糖类、醇类。

[0161] 就单糖类而言,进一步优选六碳糖,特别优选葡萄糖。

[0162] 就醇类而言,进一步优选甘油。

[0163] 因此,就源自生物质资源的原料而言,最优选葡萄糖、甘油。

[0164] 就上述培养基而言,只要包含上述源自生物质资源的原料就没有特别限定,可以是包含碳源、氮源、无机离子、进而根据需要的有机营养源的通常的培养基,可根据使用的微生物而适当制备。其中,就源自生物质资源的原料而言,优选含有上述碳源。

[0165] 就上述成分以外的碳源而言,只要微生物能够利用就没有特别限定,可举出富马酸、柠檬酸、乙酸、丙酸等有机酸类和它们的盐类、石蜡等碳水化合物类等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0166] 作为上述成分以外的氮源,可举出硫酸铵、氯化铵等无机盐的铵盐、富马酸铵、柠檬酸铵等有机酸的铵盐、硝酸钠、硝酸钾等硝酸盐等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0167] 上述培养基可以使用微量金属盐、维生素类、激素等通常的培养基中使用的营养源。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,就微量金属盐而言,优选包含钠和/或钾。

[0168] 培养条件也没有特别限制,例如,一边在pH3~11、温度20~70℃(更优选为20~50℃)的范围内适当控制pH和温度、一边进行4~140小时左右培养即可。培养可以在需氧性条件下也可以在厌氧性条件下,根据使用的微生物而适当选择即可,优选为需氧性条件下。

[0169] 如上所述,通过在包含源自生物质资源的原料的培养基中培养上述微生物,可生产1,6-己二醇组合物。1,6-己二醇组合物在培养基中与微生物一起存在,因此根据需从培养基中除去微生物即可。微生物的除去方法没有特别限定,例如通过离心分离和/或膜分离进行即可。

[0170] 离心分离没有特别限定,例如可使用利用连续离心分离机的连续离心分离。作为连续离心分离机,例如可举出笼型离心分离机、盘型离心分离机、喷嘴型离心分离机等。它

们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0171] 膜分离中使用的膜没有特别限定,例如可举出孔径 $10.0\mu\text{m}$ 以下的膜,具体而言,例如可举出微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。另外,膜的形状没有特别限定,可以为平膜、中空纤维膜、螺旋膜、管状膜、褶皱状膜等任何形状。过滤的形式也没有特别限定,可以应用终端方式、切向流方式中的任意种,优选切向流方式。

[0172] <<工序(2)>>

[0173] 工序(2)是通过离子交换和/或蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序。工序(2)只要是通过离子交换和/或蒸馏将工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物、例如含有1,6-己二醇组合物的除去微生物后的培养基中所含的杂质适当除去的工序就没有特别限定,工序(2)优选是通过离子交换和蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序。另外,离子交换优选阳离子交换和阴离子交换,更优选依次进行阳离子交换和阴离子交换。另外,蒸馏优选进行水的除去、沸点低于1,6-己二醇的成分的除去、沸点高于1,6-己二醇的成分的除去,更优选依次进行水的除去、沸点低于1,6-己二醇的成分的除去、沸点高于1,6-己二醇的成分的除去。

[0174] 作为供于工序(2)的工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物,只要是工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物就没有特别限定,优选为从工序(1)中得到的含有1,6-己二醇组合物的培养基中除去了微生物的液体,更优选为将工序(1)中得到的含有1,6-己二醇组合物的培养基供于离心分离和膜分离处理而除去了微生物的液体。

[0175] 以下,对工序(2)的一例进行详细说明。

[0176] [离子交换工序]

[0177] 在离子交换工序中,依次经由下述工序(a)、(b)而得到1,6-己二醇组合物。

[0178] 工序(a):使工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物与阳离子交换树脂接触,得到1,6-己二醇组合物A的工序。

[0179] 工序(b):使工序(a)中得到的1,6-己二醇组合物A与阴离子交换树脂接触,得到1,6-己二醇组合物B的工序。

[0180] 作为上述工序(a)中的通过与阳离子交换树脂的接触而除去的成分,例如可举出金属阳离子、铵离子等。

[0181] 作为上述工序(b)中的通过与阴离子交换树脂的接触而除去的成分,例如可举出氯化物离子、硫酸根离子、磷酸根离子、有机酸等。此处列举的有机酸包括具有酸基的一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)。

[0182] 利用离子交换树脂的处理没有特别限制,优选通过间歇式或柱式进行处理。

[0183] <工序(a):1,6-己二醇组合物中所含的阳离子的除去工序>

[0184] 在工序(a)中,通过使1,6-己二醇组合物与阳离子交换树脂接触,由此除去阳离子。

[0185] 作为使用的阳离子交换树脂,例如可举出强酸性、弱酸性,没有特别限定。另外,可举出苯乙烯系、丙烯酸系和水凝胶系等,没有特别限定。另外,可举出凝胶型、多孔型、高多孔型,没有特别限定。作为树脂的形态,例如可举出粉状、球状、纤维状、膜状等,没有特别限定。

[0186] <工序(b):1,6-己二醇组合物中所含的阴离子的除去工序>

[0187] 在工序(b)中,通过使1,6-己二醇组合物与阴离子交换树脂接触,由此除去阴离子。

[0188] 作为使用的阴离子交换树脂,例如可举出强碱性、弱碱性,没有特别限定。另外,可举出苯乙烯系、丙烯酸系和水凝胶系等,没有特别限定。另外,可举出凝胶型、多孔型、高多孔型,没有特别限定。作为树脂的形态,例如可举出粉状、球状、纤维状、膜状等,没有特别限定。

[0189] 需要说明的是,在上述说明中,对依次进行上述工序(a)、上述工序(b)的方法进行了说明,但也可以依次进行上述工序(b)、上述工序(a)。即,也可以使工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物与阴离子交换树脂接触,然后与阳离子交换树脂接触。

[0190] 另外,也可以同时进行上述工序(a)、上述工序(b)。即,也可以使工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物与阳离子交换树脂和阴离子交换树脂同时接触。

[0191] [蒸馏工序]

[0192] 关于蒸馏,依次经由下述工序(c)、(d)、(e)而得到1,6-己二醇组合物E。在想要进一步提高纯度的情况下,任选通过工序(f)进行纯化。

[0193] 工序(c):从上述离子交换工序所得到的1,6-己二醇组合物(例如1,6-己二醇组合物B)中除去1,6-己二醇组合物的含有液中所含的水,得到1,6-己二醇组合物C的工序。

[0194] 工序(d):从工序(c)所得到的1,6-己二醇组合物C中除去沸点低于1,6-己二醇的成分,得到1,6-己二醇组合物D的工序。

[0195] 工序(e):从工序(d)所得到的1,6-己二醇组合物D中除去沸点高于1,6-己二醇的成分,得到1,6-己二醇组合物E的工序。

[0196] 工序(f):将工序(e)所得到的1,6-己二醇组合物E蒸馏,得到更高纯度的1,6-己二醇的工序。

[0197] 作为上述工序(d)中的沸点低于1,6-己二醇的成分,例如可举出1,3-丙二醇、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)等。

[0198] 作为上述工序(e)中的沸点高于1,6-己二醇的成分,例如可举出甘油、一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)等。

[0199] 蒸馏方法没有特别限制,优选通过连续或分批蒸馏来除去。

[0200] <工序(c):1,6-己二醇组合物中所含的水的除去工序>

[0201] 在工序(c)中,将上述离子交换工序中所得到的1,6-己二醇组合物(例如1,6-己二醇组合物B)加热至水蒸发的温度,根据需要进行减压,由此从1,6-己二醇组合物B中除去水。

[0202] 作为使用的装置,例如可举出连续式蒸馏塔、多效罐、薄膜式蒸发器、蒸发器、间歇蒸馏器、雾化分离装置等,没有特别限定。

[0203] <工序(d):除去沸点低于1,6-己二醇的成分的工序>

[0204] 在工序(d)中,从1,6-己二醇组合物C中除去沸点低于1,6-己二醇的成分。

[0205] 上述工序(d)是出于为了得到高纯度的1,6-己二醇而充分除去低沸点的成分和进行微量的着色原因成分的除去这两者的目的而进行的工序。在该操作中,特别是进行着色原因成分本身和着色原因成分的氢化物等沸点低于1,6-己二醇的成分的除去或降低。

[0206] 上述工序(d)中的蒸馏例如可利用常压蒸馏、减压蒸馏、加压蒸馏等公知的方法和装置来进行。作为进行除去的装置,例如可举出连续式蒸馏塔、多效罐、薄膜式蒸发器、蒸发器、间歇蒸馏器、雾化分离装置等,没有特别限定。工序(d)中使用的操作条件只要考虑1,6-己二醇组合物的组成、最终应得到的纯度等而适当设定即可,没有特别限定。

[0207] <工序(e):除去沸点高于1,6-己二醇的成分的工序>

[0208] 在工序(e)中,从工序(d)所得到的1,6-己二醇组合物D中除去沸点高于1,6-己二醇的成分。

[0209] 在上述工序(e)中,特别是进行源自氨基酸和蛋白的含氮成分、糖及其分解物等发酵法特有的沸点高于1,6-己二醇的成分的除去。

[0210] 作为进行除去的装置,例如可举出连续式蒸馏塔、多效罐、薄膜式蒸发器、蒸发器、间歇蒸馏器、雾化分离装置等,没有特别限定。工序(e)中使用的操作条件只要考虑1,6-己二醇组合物D的组成、最终应得到的纯度等而适当设定即可,没有特别限定。

[0211] <工序(f):得到更高纯度的1,6-己二醇组合物的工序>

[0212] 在工序(f)中,对经由工序(c)、(d)、(e)工序而得到的1,6-己二醇组合物E进行纯化,得到更高纯度的1,6-己二醇组合物。

[0213] 作为得到更高纯度的1,6-己二醇组合物的装置,例如可举出连续式蒸馏塔、多效罐、薄膜式蒸发器、蒸发器、间歇蒸馏器、雾化分离装置等,没有特别限定。

[0214] 上述工序(f)中使用的操作条件只要考虑应纯化的液体的组成、最终应得到的纯度等而适当设定即可,没有特别限定。

[0215] 通过进行上述工序(e)、根据需要的上述工序(f),可得到本发明的1,6-己二醇组合物。

[0216] 需要说明的是,在上述说明中,对依次进行上述工序(c)、上述(d)、上述(e)的方法进行了说明,但也可以以不同的顺序进行。

[0217] 本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法只要包括工序(1)、工序(2)即可,除了工序(1)、工序(2)以外,还可以包括工序(1)、工序(2)以外的其他工序。

[0218] 通过进行上述工序(2),由此一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量处于上述范围内,也可以以一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量更适宜地处于上述范围内的方式重复进行工序(2)。通过重复工序(2),能够更加降低一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量。

[0219] <聚合物>

[0220] 本发明的聚合物是使本发明的1,6-己二醇组合物进行反应而得到的聚合物。上述聚合物只要是具有源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元的聚合物就没有特别限定,也包括低聚物。作为本发明的聚合物,例如可举出聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚、以上述含环氧基的1,6-己二醇衍生物为原料的环氧系聚合物、以上述含(甲基)丙烯酰基的1,6-己二醇衍生物为原料的丙烯酸系聚合物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚,更优选聚酯、聚氨酯、聚醚,进一步优选聚酯、聚氨酯。

[0221] 需要说明的是,本发明的聚合物至少具有源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元,并且根据情况含有源自1,6-己二醇组合物中所含的甘油的结构单元。

[0222] 本发明的聚合物100质量%中的源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元的含量优选为10~100质量%,更优选为20~100质量%。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0223] 在本说明书中,聚合物中的各结构单元的含量通过NMR来测定。

[0224] 本发明的聚合物100质量%中的一分子内源自(A)成分的结构单元的合计含量优选为50质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下,进一步优选为5质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0225] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0226] 本发明的聚合物100质量%中的源自(B)成分的结构单元的合计含量优选为1000质量ppm以下,更优选为500质量ppm以下,进一步优选为200质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0227] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0228] 本发明的聚合物中,碱金属元素的合计含量(优选钠金属元素和钾金属元素中的任一者或两者的合计含量)优选为0.05~500质量ppm,更优选为0.05~400质量ppm,进一步优选为0.05~300质量ppm。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。如果碱金属的合计含量为0.05质量ppm以上,则可得到更加良好的反应性、耐水解性、拉伸强度伸长率,如果为500质量ppm以下,则存在合成聚合物时反应性更加提高的倾向。

[0229] 本发明的聚合物100质量%中的源自甘油的结构单元的含量优选为1500质量ppm以下,更优选为1000质量ppm以下,进一步优选为500质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0230] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0231] 上述聚合物可以是改性的。就改性而言,没有特别限定,例如可举出在1,6-己二醇衍生物中所说明的改性等。其中,优选利用(甲基)丙烯酸进行的改性。特别是在上述聚合物为聚酯的情况下,优选实施利用(甲基)丙烯酸进行的改性。

[0232] 本发明的聚合物的数均分子量(Mn)优选为500~1,000,000,更优选为3,000~500,000。需要说明的是,在本说明书中,聚合物的数均分子量(Mn)是通过凝胶渗透色谱分析(GPC)测定的值。

[0233] 以下,对上述聚合物中的聚酯、聚氨酯进行详细说明,但上述聚合物并不限定于聚酯、聚氨酯。

[0234] <<聚酯>>

[0235] 本发明的聚酯是使本发明的1,6-己二醇组合物进行反应而得到的。具体而言,本发明的聚酯是通过使羧酸与醇进行脱水缩合而形成酯键所合成的缩聚物,就醇而言,至少使用本发明的1,6-己二醇组合物。因此,本发明的聚酯是通过羧酸与醇的缩聚反应而得到的反应产物(缩聚物),本发明的聚酯至少具有源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元,并且根据情况含有源自1,6-己二醇组合物中所含的甘油的结构单元。

[0236] 本发明的聚酯可以为聚酯多元醇。

[0237] 作为聚酯多元醇,可举出缩合系聚酯多元醇、内酯系聚酯多元醇等。缩合系聚酯多元醇例如为低分子多元醇(乙二醇(EG)、二乙二醇、丙二醇(PG)、二丙二醇、(1,3-或1,4-)丁二醇、戊二醇、新戊二醇、己二醇、环己烷二甲醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)、1,2,5-己三醇、季戊四醇、1,4-环己烷二甲醇等低分子多元醇、山梨糖醇等糖类)与多元羧酸(日

文:多価塩基性カルボン酸)(戊二酸、己二酸、壬二酸、富马酸、马来酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、二聚酸、均苯四酸、低聚酸(日文:オリゴマー酸)、六氢邻苯二甲酸酐、1,4-环己烷二甲酸等)的反应产物。内酯系聚酯多元醇例如为将 $\epsilon$ -己内酯、 $\alpha$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯、 $\epsilon$ -甲基- $\epsilon$ -己内酯等内酯进行开环聚合而得到的聚己内酯多元醇。

[0238] 作为上述羧酸,例如可举出琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、十二烷二甲酸、马来酸、富马酸等脂肪族多元羧酸;1,3-环戊烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、1,4-环己烷二甲酸(日文:1,4-シクロヘキサンジカルボン酸)等脂环族多元羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-*p,p'*-二甲酸、偏苯三酸等芳香族多元羧酸;乙酸、丙酸、2-乙基己酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等脂肪族单羧酸;苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、对羟基苯甲酸等芳香族单羧酸;大豆油脂肪酸、妥尔油脂肪酸、亚油酸、二十碳五烯酸等源自各种动植物的脂肪酸;以及它们的酸酐等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选脂肪族羧酸,更优选己二酸。

[0239] 本发明的1,6-己二醇组合物以外可使用的醇只要是具有羟基(醇性羟基或酚性羟基)的化合物就没有特别限定。作为上述醇,可举出乙醇、丁醇、2-乙基己醇等脂肪族单醇;乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷等脂肪族多元醇;苯酚、甲酚、双酚-A等芳香族单/多元酚;以及它们的环氧乙烷伸长物(日文:伸長物)、氢化脂环族等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0240] 作为聚酯的反应原料的醇100质量%中的本发明的1,6-己二醇组合物的含量优选为10~100质量%,更优选为50~100质量%。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0241] 本发明的聚酯(根据情况为聚酯多元醇)可通过公知的聚酯的制造方法得到。具体而言,可通过在反应温度150~280℃下一边将生成的水除去至体系外、一边使上述羧酸与上述醇进行反应的制造方法来合成。另外,也可以在合成时并用反应催化剂、抗氧化剂等。

[0242] 本发明的聚酯100质量%中的源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元的含量优选为10~70质量%,更优选为20~70质量%。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0243] 在本说明书中,聚酯中的各结构单元的含量通过NMR进行测定。

[0244] 本发明的聚酯100质量%中的源自一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的结构单元的合计含量优选为70质量ppm以下,更优选为35质量ppm以下,进一步优选为7质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0245] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0246] 本发明的聚酯100质量%中的源自6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的结构单元的合计含量优选为700质量ppm以下,更优选为350质量ppm以下,进一步优选为140质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0247] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0248] 在本发明的聚酯中,碱金属元素的合计含量(优选钠金属元素和钾金属元素中的任一者或两者的合计含量)优选为0.05~500质量ppm,更优选为0.05~400质量ppm,进一步优选为0.05~300质量ppm。如果碱金属的合计含量为0.05质量ppm以上,则可得到更加良好的反应性、耐水解性、拉伸强度伸长率,如果为500质量ppm以下,则以本发明的聚酯为原料

来合成氨基甲酸酯时存在反应性更加提高的倾向。

[0249] 本发明的聚酯100质量%中的源自甘油的结构单元的含量优选为1400质量ppm以下,更优选为1050质量ppm以下,进一步优选为700质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0250] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0251] 本发明的聚酯的数均分子量(Mn)优选为500~120,000,更优选为3,000~50,000。需要说明的是,在本说明书中,聚酯的数均分子量(Mn)是通过凝胶渗透色谱分析(GPC)测定的值。

[0252] <<聚氨酯>>

[0253] 本发明的聚氨酯是使以本发明的1,6-己二醇组合物为反应原料的多元醇与多异氰酸酯进行反应而得到的反应产物。此外,也可以根据需要并用不以1,6-己二醇组合物为反应原料的多元醇、扩链剂、链终止剂、交联剂等作为本发明的聚氨酯的反应原料。

[0254] 因此,本发明的聚氨酯具有源自多元醇的结构单元和源自多异氰酸酯的结构单元,至少具有源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元,并且根据情况而含有源自本发明的1,6-己二醇组合物中所含的甘油的结构单元。

[0255] 作为上述多元醇,可举出聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇等多元醇。这些多元醇可以以1,6-己二醇组合物为反应原料,也可以不以1,6-己二醇组合物为反应原料,本发明的聚氨酯至少使用以1,6-己二醇组合物为反应原料的多元醇作为反应原料即可。

[0256] 聚碳酸酯多元醇是通过二醇与碳酸酯的反应而得到的多元醇。作为二醇,例如可举出本发明的1,6-己二醇组合物、二乙二醇、乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、辛二醇、1,4-丁炔二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基1,3-丙二醇等饱和或不饱和的各种二醇类、1,4-环己烷二甘醇和1,4-环己烷二甲醇等脂环族二醇类。

[0257] 另外,作为碳酸酯,例如可举出碳酸二烷基酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)、碳酸亚乙酯和碳酸二苯酯等。

[0258] 聚醚多元醇例如是以各种二醇为引发剂,使环氧烷进行加成聚合而成的聚醚多元醇。作为环氧烷,可举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃等。作为各种二醇,可举出与上述聚碳酸酯二醇的二醇相同的二醇。

[0259] 就上述多元醇而言,除了上述多元醇以外,还可以使用聚己内酯多元醇、聚丙烯酸系多元醇、二聚体二醇、聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0260] 作为扩链剂,例如可以使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、蔗糖、亚甲基二醇、甘油、山梨糖醇、新戊二醇等脂肪族多元醇化合物;双酚A、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基砜、氢化双酚A、氢醌等芳香族多元醇化合物;水;乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亚甲基二胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4'-二环己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺、1,2-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、氨基乙基乙醇胺、胍、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)等胺化合物。关于这

些扩链剂,也可以使用源自生物质资源的扩链剂。这些扩链剂可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,更优选新戊二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)。

[0261] 作为上述多元醇,特别优选使用以本发明的组合物为原料的聚酯多元醇,多元醇100质量%中的以本发明的组合物为原料的聚酯多元醇的含量优选为10~100质量%,更优选为50~100质量%。

[0262] 作为多异氰酸酯,例如可以使用1,3-亚苯基二异氰酸酯和1,4-亚苯基二异氰酸酯、1-甲基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1-甲基-2,6-亚苯基二异氰酸酯、1-甲基-2,5-亚苯基二异氰酸酯、1-甲基-2,6-亚苯基二异氰酸酯、1-甲基-3,5-亚苯基二异氰酸酯、1-乙基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1-异丙基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1,3-二甲基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1,3-二甲基-4,6-亚苯基二异氰酸酯、1,4-二甲基-2,5-亚苯基二异氰酸酯、二乙基苯二异氰酸酯、二异丙基苯二异氰酸酯、1-甲基-3,5-二乙基苯二异氰酸酯、3-甲基-1,5-二乙基苯-2,4-二异氰酸酯、1,3,5-三乙基苯-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、1-甲基-萘-1,5-二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、萘-2,7-二异氰酸酯、1,1-二萘基-2,2'-二异氰酸酯、联苯-2,4'-二异氰酸酯、联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,3-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸酯基甲基)环己烷、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯等。关于这些多异氰酸酯,也可以使用源自生物质资源的多异氰酸酯。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。其中,优选芳香族多异氰酸酯,更优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。

[0263] 出于控制所得到的聚氨酯的分子量的目的,也可以根据需要使用具有1个活性氢基团的链终止剂。作为这些链终止剂,可例示具有羟基的甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和己醇等脂肪族单羟基化合物、以及具有氨基的吗啉、二乙胺、二丁胺、单乙醇胺和二乙醇胺等脂肪族单胺。它们可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0264] 出于提高所得到的聚氨酯的耐热性、强度的目的,可以根据需要使用具有3个以上活性氢基团、异氰酸酯基的交联剂。

[0265] 本发明的聚氨酯可通过公知的聚氨酯的制造方法得到。具体而言,例如可举出通过投入上述多元醇、上述多异氰酸酯以及上述扩链剂并使其反应来制造的方法。这些反应例如优选在50~100℃的温度下进行3~10小时。另外,上述反应可以在有机溶剂中进行。

[0266] 作为有机溶剂,例如可以使用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲乙酮、甲基正丙基酮、丙酮、甲基异丁基酮等酮溶剂;甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯等酯溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等醇溶剂等。另外,这些有机溶剂也可以使用由生物质资源衍生的有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0267] 在聚氨酯将以本发明的1,6-己二醇组合物为原料的聚酯多元醇作为原料的情况下,聚氨酯100质量%中的源自本发明的聚酯多元醇的结构单元的含量优选为10~90质量%,更优选为20~90质量%。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0268] 另外,本发明的聚氨酯100质量%中的源自本发明的1,6-己二醇组合物的结构单元的含量优选为1~63质量%,更优选为2~63质量%。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0269] 在本说明书中,聚氨酯中的各结构单元的含量通过NMR进行测定。

[0270] 本发明的聚氨酯100质量%中的源自一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的结构单元的合计含量优选为63质量ppm以下,更优选为32质量ppm以下,进一步优选为6质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0271] 由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0272] 本发明的聚氨酯100质量%中的源自6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的结构单元的合计含量优选为945质量ppm以下,更优选为630质量ppm以下,进一步优选为315质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。

[0273] 在本发明的聚氨酯中,碱金属元素的合计含量(优选钠金属元素和钾金属元素中的任一者或两者的合计含量)优选为0.05~500质量ppm,更优选为0.05~400质量ppm,进一步优选为0.05~300质量ppm。如果碱金属的合计含量为0.05质量ppm以上,则存在可得到更加良好的反应性、耐水解性、拉伸强度伸长率的倾向。

[0274] 本发明的聚氨酯100质量%中的源自甘油的结构单元的含量优选为1260质量ppm以下,更优选为945质量ppm以下,进一步优选为630质量ppm以下,特别优选为0质量ppm(不包含)。

[0275] 由此,存在可更适宜地得到拉伸强度伸长率的倾向。

[0276] 本发明的聚氨酯的数均分子量(Mn)优选为5,000~1,000,000,更优选为10,000~500,000。由此,存在可更适宜地得到效果的倾向。需要说明的是,在本说明书中,聚氨酯的数均分子量(Mn)是通过凝胶渗透色谱分析(GPC)测定的值。

[0277] 本发明的聚合物可以用于各种用途。具体而言,可以用于人造皮革、合成皮革、鞋、热塑性树脂、发泡树脂、热固性树脂、涂料、层压粘接剂、弹性纤维、氨基甲酸酯原料、汽车部件、运动用品、防振材料、减振材料、纤维处理剂、粘结剂等广泛的用途。

[0278] 本发明的聚酯可以用于各种用途。具体而言,可以用于溶剂系、水系、粉体、金属用、汽车用、木工用、塑料用涂料;包装材料、容器用、光学膜用、成形品用改性剂;人造皮革、合成皮革的表皮层、中间层、发泡层、粘接层;层压粘接剂等粘接剂;鞋、热塑性树脂、发泡树脂、热固性树脂、弹性纤维、聚氨酯原料、汽车部件、运动用品等广泛的用途。

[0279] 本发明的聚氨酯可以用于各种用途。具体而言,可以用于人造皮革、合成皮革的表皮层、中间层、发泡层、粘接层;涂料用、金属表面处理剂、膜底漆等各种涂覆剂;喷墨用、油墨用、印染用、玻璃纤维集束剂用粘结剂;鞋、热塑性树脂、发泡树脂、热固性树脂、层压粘接剂等粘接剂、防振材料、减振材料、汽车部件、运动用品、纤维处理剂等广泛的用途。

[0280] 以上述含环氧基的1,6-己二醇衍生物为原料的环氧系聚合物可以用于各种用途。具体而言,可以用于涂料用、金属表面处理剂等各种涂覆剂;风车用基体树脂等成形物等广泛的用途。

[0281] 以上述含(甲基)丙烯酰基的1,6-己二醇衍生物为原料的丙烯酸系聚合物可以用

于各种用途。具体而言,可以用于涂料用、金属表面处理剂、膜涂覆剂等各种涂覆剂;油墨用、UV喷墨用的粘结剂等广泛的用途。

[0282] 另外,关于本发明的1,6-己二醇组合物,通过添加,也能够进行PBS树脂、PET树脂、PTT树脂、PBT树脂等的改性。

[0283] 需要说明的是,在本说明书中,“~”的表述是指“~”这样的记载之前的值以上且“~”这样的记载之后的值以下。另外,在本说明书中,关于某特性等,在通过“~”的表述来公开多个数值范围的情况下,各数值范围的上限和下限可以以任意组合使用。例如,关于某化合物的含量,在公开了0.001~500质量ppm、0.05~250质量ppm这两个数值范围的情况下,是指除了0.001~500质量ppm、0.05~250质量ppm以外,还公开了0.001~250质量ppm、0.05~500质量ppm的数值范围。

[0284] [实施例]

[0285] 以下,通过实施例和比较例具体地说明本发明,但本发明并非仅限于这些实施例和比较例。

[0286] (制造例1)(基因重组大肠杆菌的制作)

[0287] 将源自*Citrobacter freundii*(日文:シトロバクター・フレウンディ)的甘油脱氢酶 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 亚基基因和脱氢酶再活化因子基因导入到pACYC184(Nippon Gene公司)的BamHI、HindIII限制酶切割位点之间,制作质粒A。

[0288] 将作为4,6-二羟基-2-氧代-己酸醛缩酶的源自大肠杆菌的HpaI基因、作为4,6-二羟基-2-氧代-己酸4-脱氢酶的源自大肠杆菌的HpcG基因、作为6-羟基-3,4-脱氢-2-氧代己酸3-还原酶的源自拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)的NADPH-dependent oxidoreductase 2-alkenal reductase(GenBank:CAC01710.1)基因、作为6-羟基-2-氧代己酸2-还原酶的乳酸乳球菌的PanE基因、作为2,6-二羟基-己酸CoA-转移酶且6-羟基己酰基-CoA-转移酶的源自艰难梭菌的HadA基因导入到pUC19(Nippon Gene公司)的多克隆位点(MCS)的BamHI、EcoRI限制酶切割位点之间,制作质粒B。

[0289] 将作为2-羟基异己酰基-CoA脱氢酶的 $\alpha$ 、 $\beta$ 亚基基因的源自艰难梭菌的HadB、HadC基因、作为2-羟基异己酰基-CoA脱氢酶活化酶的源自艰难梭菌的HadI基因、作为6-羟基-2,3-脱氢-己酰基-CoA<sub>2,3</sub>-还原酶的源自齿垢密螺旋体的反式-2-烯酰基-CoA还原酶(GenBank:AE017248)基因、作为6-羟基己酸1-还原酶的源自艾阿华诺卡氏菌的羧酸还原酶(GenBank:AAR91681.1)基因、作为6-羟基己醛1-还原酶的源自红球菌属的6-羟基己酸脱氢酶(GenBank:AAN37489.1)基因导入到pCOLADuet-1(Novagen公司)中,将HadB、HadC、HadI基因导入到MCS1中,将除此以外的基因导入到MCS2中,制作质粒C。

[0290] 本项中的基因是指包含编码各酶的终止密码子的可译框架,各基因以在其上游存在包含T7启动子和核糖体结合位点的序列、在下游存在包含T7终止子的序列的方式分别导入到质粒中。各基因可在T7RNA聚合酶通过适当的表达诱导进行表达之类的宿主菌株大肠杆菌内大量表达。

[0291] 通过热休克法将质粒A、B、C依次转化到化学感受态细胞化了的BL21 Star(DE3)(Invitrogen公司),在包含适当抗生素的LB平板上进行筛选。其结果是,获得了包含全部质粒A、B、C的BL21 Star(DE3)株。

[0292] 由此,制作了具有编码1,6-己二醇途径的10种酶的基因的大肠杆菌,该10种酶为

4,6-二羟基-2-氧代-己酸醛缩酶(日本专利6680671号公报的图中的2A)、4,6-二羟基-2-氧代-己酸4-脱氢酶(日本专利6680671号公报的图中的2B)、6-羟基-3,4-脱氢-2-氧代己酸3-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2C)、6-羟基-2-氧代己酸2-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2D)、2,6-二羟基-己酸CoA-转移酶(日本专利6680671号公报的图中的2E)、2,6-二羟基-己酰基-CoA2-脱氢酶(日本专利6680671号公报的图中的2F)、6-羟基-2,3-脱氢-己酰基-CoA<sub>2</sub>,3-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的2G)、6-羟基己酰基-CoA-转移酶(日本专利6680671号公报的图中的4F3)、6-羟基己酸1-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的5R)和6-羟基己醛1-还原酶(日本专利6680671号公报的图中的5S)。

[0293] (实施例1:1,6-己二醇组合物1(1,6-HD组合物1)的制备)

[0294] 将上述大肠杆菌接种于高压釜灭菌后的培养基(碳源:葡萄糖、甘油,氮源:酶提取物,无机盐类:磷酸钾、氢氧化钾、维生素B<sub>12</sub>,抗生素:羧苄青霉素、卡那霉素、氯霉素,pH:7.0,上述成分中,葡萄糖、甘油为源自生物质资源的原料)中,在30℃、需氧性条件下进行2~3小时培养。然后,在大肠杆菌在600 nm处的光学密度达到0.3~0.6时,以终浓度为0.5mM的方式加入异丙基-β-硫代半乳糖苷,以终浓度为10μM的方式加入硫酸铁(II),进一步在30℃培养3小时,使1,6-HD途径的酶表达。表达后,加入适量的碳源(葡萄糖、甘油),使培养器内为氮气氛围下,由此设为厌氧性条件。在该条件下进行30℃、48小时培养,生产1,6-己二醇(工序(1))。将培养液在4℃进行20分钟离心,回收上清液后,使用适当的孔径为0.2~0.4μm的膜滤器进行过滤,以滤液的方式得到了1,6-己二醇组合物。

[0295] (1,6-己二醇组合物的纯化)

[0296] <工序(a):除去阳离子的离子交换>

[0297] 除去1,6-己二醇组合物中所含的阳离子。工序(a)以间歇式进行阳离子交换。将与阳离子交换树脂接触的温度设定为40℃,在1,6-己二醇组合物中加入作为阳离子交换树脂的Mitsubishi Chemical公司制DIAION SK1BH,搅拌3小时。搅拌后,进行过滤,以滤液的方式得到了1,6-己二醇组合物A。

[0298] <工序(b):除去阴离子的离子交换>

[0299] 除去1,6-己二醇组合物A中所含的阴离子。工序(b)以间歇式进行阴离子交换。将与阴离子交换树脂接触的温度设定为40℃,在1,6-己二醇组合物中加入作为阴离子交换树脂的Mitsubishi Chemical公司制DIAION SA10A0H,搅拌3小时。搅拌后,进行过滤,以滤液的方式得到了1,6-己二醇组合物B。

[0300] <工序(c):除去水的工序>

[0301] 除去1,6-己二醇组合物中所含的水。作为工序(c)的装置,使用薄膜式蒸馏器。将夹套温度设定为70℃,连续地导入含1,6-己二醇的组合物,使水分从顶部馏出。在馏出水分的同时,从底部将脱水了的1,6-己二醇组合物C以塔釜残液的形式连续抽出。该1,6-己二醇组合物C中的水分浓度为0.020质量%(200质量ppm)。

[0302] <工序(d):低沸点成分的蒸馏分离>

[0303] 将1,6-己二醇组合物C中所含的沸点低于1,6-己二醇的成分用连续蒸馏塔除去。作为工序(d)的蒸馏塔,使用Oldershaw蒸馏塔。将工序(c)中得到的1,6-己二醇组合物C连续地供给至蒸馏塔,将塔顶温度控制为240℃的恒定的温度。从塔顶部进行连续馏出,从塔

底进行连续抽出,进行1,6-己二醇组合物C中的低沸点成分的除去,从塔底取出除去了沸点低于1,6-己二醇的成分的1,6-己二醇组合物D。

[0304] <工序(e):高沸点成分的蒸馏分离>

[0305] 将1,6-己二醇组合物D中所含的沸点高于1,6-己二醇的成分用连续蒸馏塔除去。作为工序(e)的蒸馏塔,使用Oldershaw蒸馏塔。将工序(d)中得到的1,6-己二醇组合物D连续地供给至蒸馏塔,以使塔底温度恒定为260℃的方式进行控制。从塔底进行连续抽出,进行1,6-己二醇组合物D中的高沸点成分的除去。从塔顶得到了除去了沸点高于1,6-己二醇的成分的1,6-己二醇组合物E(1,6-HD组合物1)(塔顶馏出液)。

[0306] 将所得到的1,6-HD组合物1的分析结果示于以下。需要说明的是,在1,6-HD组合物1的分析中,甘油、葡萄糖、1,4-环己烷二醇、6-羟基己醛、钾金属、钠金属元素的检测限分别为5.0质量ppm、5.0质量ppm、0.3质量ppm、10.0质量ppm、3.0质量ppb、3.0质量ppb。另外,钾金属元素和钠金属元素的定量通过ICP-MS分析来进行,其他分析通过HPLC分析和GC分析来进行。

[0307] 甘油:800质量ppm

[0308] 葡萄糖:检测限以下

[0309] 1,4-环己烷二醇:检测限以下

[0310] 6-羟基己醛:500质量ppm

[0311] 钾金属元素:2质量ppm

[0312] 钠金属元素:2质量ppm

[0313] HPLC分析详情

[0314] • 装置:岛津制作所公司制HPLC装置(系统控制器:SCL-10A,送液单元:LC-10AD,柱温箱:CTO-10A,自动进样器:SIL-10AD,低压梯度单元:FCV-10AL,在线脱气器:DGU-14A)

[0315] • 柱:TSKgel OApak-A

[0316] • 保护柱:TSKgel OApak-P

[0317] • 柱温:40℃

[0318] • 洗脱液(ISO(日文:アイソ)):0.75mM硫酸

[0319] • 流速:0.8mL/min

[0320] • 注入量:10.0μL

[0321] • 检测器:RI(RID-10A)

[0322] GC分析详情

[0323] • 装置:Agilent公司制GC-MS(GC7890B/MSD5977B)

[0324] • 柱:Agilent J&W GC Column-DB-1

[0325] • 载气:He

[0326] • 流速:0.966mL/min

[0327] • 线速度:99.5cm/sec

[0328] • 注入量:1μL

[0329] • 分流比:50

[0330] • 柱温:75℃(保持:2min) — 10℃/min(升温速度,22.5min) — 300℃(保持:5.5min)

[0331] • 检测器:FID

[0332] (聚酯树脂的合成)

[0333] 在具有搅拌棒、温度传感器、精馏管的反应容器中,在氮气氛下加入1,6-HD组合物1546.0g (4.62mol) 和己二酸602.3g (4.12mol),添加作为催化剂的钛酸四异丙酯0.05g后,使干燥氮在烧瓶内流动,一边搅拌一边加热至210~230℃,进行脱水缩合反应。进行反应直至酸值成为0.2,得到了羟值为55.9的数均分子量2000的聚酯多元醇。

[0334] 通过以下的方法进行所得到的聚酯的评价,将分析结果示于以下。

[0335] 反应时间:酸值达到0.2为止的反应时间(3级评价)

[0336] 小于6小时:○,

[0337] 6小时以上且小于8小时:△,

[0338] 8小时以上:×。

[0339] 色数:直到将以100℃熔融的聚酯树脂固化为止,用伽德纳色标(JIS K0071;1998)评价色数(数字小的着色少)

[0340] 臭气:向1kg的金属罐中加入聚酯多元醇1000g,在100℃的干燥机中放置3小时使其完全溶解后,对打开盖时的气味的强度进行以下感官评价:

[0341] ◎:几乎无臭,

[0342] ○:稍微有臭气,

[0343] △:强臭气,

[0344] ×:相当强的臭气。

[0345] (评价结果)

[0346] 反应时间:○ 色数:1 臭气:△

[0347] (聚氨酯树脂的合成)

[0348] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口的四口烧瓶中,将上述聚酯多元醇400g (0.200mol) 和新戊二醇40.0g (0.384mol) 溶解于DMF溶剂542g。接下来,在40℃添加甲苯二异氰酸酯101.7g (0.584mol)、101.7g (0.584mol)的Coronate T-80,在90℃进行反应直至NCO%成为0.1%以下,得到了不挥发成分50%的氨基甲酸酯溶液。

[0349] 通过以下的方法进行所得到的聚氨酯的评价,将分析结果示于以下。

[0350] 反应时间:投入TDI后,NCO%达到0.1%以下为止的时间

[0351] 小于6小时:◎,

[0352] 6小时以上且小于8小时:○,

[0353] 8小时以上且小于10小时:△,

[0354] 10小时以上:×。

[0355] 被膜物性:在所得到的氨基甲酸酯树脂中配合多异氰酸酯交联剂后(氨基甲酸酯树脂固体成分/交联剂固体成分=10/1质量比),立即用Werner Mathis在70℃预干燥1分钟,然后在120℃进行2分钟干燥,得到了氨基甲酸酯树脂被膜。将该被膜在40℃实施2天熟化后,在23℃、65%RH的环境下用Autograph(岛津制作所制)测定被膜物性(初始;断裂强度和断裂伸长率)。另外,就耐水解性试验而言,将该氨基甲酸酯被膜在70℃、95%RH的条件下放置1周,进一步在常温下使水分干燥1天后,测定与初始同样的被膜物性,测定被膜的劣化程度。

- [0356] 断裂强度(初始):
- [0357] ◎:50Mpa以上,
- [0358] ○:40 MPa以上且小于50MPa,
- [0359] △:30 MPa以上且小于40MPa,
- [0360] ×:小于30MPa。
- [0361] 断裂伸长率(初始):
- [0362] ◎:500%以上,
- [0363] ○:400%以上且小于500%,
- [0364] △:300%以上且小于400%,
- [0365] ×:小于300%。
- [0366] 耐水解性(以断裂强度的基于初始值的保持率和耐水解试验后的断裂伸长率进行评价):
- [0367] ◎:断裂强度的保持率为80%以上,且断裂伸长率为100%以上;
- [0368] ○:断裂强度的保持率为70%以上且小于80%,且断裂伸长率为100%以上;
- [0369] △:断裂强度的保持率为50%以上且小于70%,且断裂伸长率为100%以上;
- [0370] ×:断裂强度的保持率小于50%、或断裂伸长率小于100%。
- [0371] (评价结果)
- [0372] 反应时间:○ 被膜的断裂强度:○
- [0373] 被膜的断裂伸长率:△ 耐水解性:◎
- [0374] (实施例2:1,6-己二醇组合物2(1,6-HD组合物2)的制备)
- [0375] 在实施例1中,对由生物法得到的1,6-己二醇组合物的纯化进行重复,得到了甘油  
的含量为150质量ppm、6-羟基己醛的含量为100质量ppm的1,6-己二醇组合物2。
- [0376] 将所得到的1,6-HD组合物2的分析结果示于以下。
- [0377] 甘油:150质量ppm
- [0378] 葡萄糖:检测限以下
- [0379] 1,4-环己烷二醇:检测限以下
- [0380] 6-羟基己醛:100质量ppm
- [0381] 钾金属元素:1质量ppm
- [0382] 钠金属元素:1质量ppm
- [0383] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0384] (评价结果)
- [0385] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0386] 聚氨酯评价 反应时间:○ 被膜的断裂强度:○
- [0387] 被膜的断裂伸长率:○ 耐水解性:○
- [0388] (实施例3:1,6-己二醇组合物3(1,6-HD组合物3)的制备)
- [0389] 在实施例1中,对由生物法得到的1,6-己二醇组合物的纯化进行重复,得到了甘油  
的含量为5质量ppm、6-羟基己醛的含量为10质量ppm的1,6-己二醇组合物3。
- [0390] 将所得到的1,6-HD组合物3的分析结果示于以下。
- [0391] 甘油:5质量ppm

- [0392] 葡萄糖:检测限以下
- [0393] 1,4-环己烷二醇:检测限以下
- [0394] 6-羟基己醛:10质量ppm
- [0395] 钾金属元素:检测限以下
- [0396] 钠金属元素:检测限以下
- [0397] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0398] (评价结果)
- [0399] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0400] 聚氨酯评价 反应时间:○ 被膜的断裂强度:◎
- [0401] 被膜的断裂伸长率:◎ 耐水解性:○
- [0402] (实施例4:1,6-己二醇组合体4(1,6-HD组合体4)的制备)
- [0403] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以钾金属元素浓度成为300质量ppm的方式添加乙酸钾,并且以钠金属元素浓度成为200质量ppm的方式添加乙酸钠,而制备了1,6-己二醇组合体4(1,6-HD组合体4)。
- [0404] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0405] (评价结果)
- [0406] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0407] 聚氨酯评价 反应时间:◎ 被膜的断裂强度:◎
- [0408] 被膜的断裂伸长率:◎ 耐水解性:◎
- [0409] (实施例5:1,6-己二醇组合体5(1,6-HD组合体5)的制备)
- [0410] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以甘油成为150质量ppm的方式添加甘油,而制备了1,6-己二醇组合体5(1,6-HD组合体5)。
- [0411] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0412] (评价结果)
- [0413] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0414] 聚氨酯评价 反应时间:○ 被膜的断裂强度:◎
- [0415] 被膜的断裂伸长率:◎ 耐水解性:◎
- [0416] (实施例6:1,6-己二醇组合体6(1,6-HD组合体6)的制备)
- [0417] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以甘油成为1500质量ppm的方式添加甘油,而制备了1,6-己二醇组合体6(1,6-HD组合体6)。
- [0418] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0419] (评价结果)
- [0420] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0421] 聚氨酯评价 反应时间:○ 被膜的断裂强度:○
- [0422] 被膜的断裂伸长率:△ 耐水解性:○
- [0423] (实施例7:1,6-己二醇组合体7(1,6-HD组合体7)的制备)
- [0424] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以1,4-环己烷二醇成为100质量ppm的方式添加1,4-环己烷二醇,而制备了1,6-己二醇组合体7(1,6-HD组合体7)。
- [0425] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。

- [0426] (评价结果)
- [0427] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:<1 臭气:○
- [0428] 聚氨酯评价 反应时间:△ 被膜的断裂强度:○
- [0429] 被膜的断裂伸长率:○ 耐水解性:○
- [0430] (实施例8:1,6-己二醇组合体8(1,6-HD组合体8)的制备)
- [0431] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以6-羟基己醛成为1500质量ppm的方式添加6-羟基己醛,而制备了1,6-己二醇组合体8(1,6-HD组合体8)。
- [0432] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0433] (评价结果)
- [0434] 聚酯评价 反应时间:○ 色数:2 臭气:△
- [0435] 聚氨酯评价 反应时间:○ 被膜的断裂强度:○
- [0436] 被膜的断裂伸长率:○ 耐水解性:○
- [0437] (比较例1:1,6-己二醇组合体9(1,6-HD组合体9)的制备)
- [0438] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以葡萄糖成为150质量ppm的方式进行添加,而制备了1,6-己二醇组合体9(1,6-HD组合体9)。
- [0439] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0440] (评价结果)
- [0441] 聚酯评价 反应时间:○(产生麻点) 色数:3
- [0442] 臭气:○
- [0443] 聚氨酯评价 由于在聚酯化中产生麻点,因此未实施
- [0444] (比较例2:1,6-己二醇组合体10(1,6-HD组合体10)的制备)
- [0445] 在实施例3所得到的1,6-HD组合体3中,以1,4-环己烷二醇成为150质量ppm的方式添加1,4-环己烷二醇,而制备了1,6-己二醇组合体10(1,6-HD组合体10)。
- [0446] 聚酯树脂的合成、评价、聚氨酯树脂的合成、评价与实施例1同样地进行。
- [0447] (评价结果)
- [0448] 聚酯评价 反应时间:△ 色数:<1 臭气:○
- [0449] 聚氨酯评价 反应时间:△ 被膜的断裂强度:△
- [0450] 被膜的断裂伸长率:△ 耐水解性:×
- [0451] 将上述实施例、比较例的结果汇总示于下述表1~3。
- [0452] [表1]

[0453]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	
1,6-HD 组合物	1,6-HD组合物	1	2	3	
	(A) 成分	1,4-环己烷二醇	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下
		葡萄糖	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下
	(B) 成分	6-羟基己醛	500ppm	100ppm	10ppm
	其他杂质	甘油	800ppm	150ppm	5ppm
		钾元素	2ppm	1ppm	检测限 以下
		钠元素	2ppm	1ppm	检测限 以下
	碱金属元素的合计	4ppm	2ppm	检测限 以下	
PEs	组成	二醇	1,6-HD 组合物1	1,6-HD 组合物2	1,6-HD 组合物3
		二羧酸	己二酸	己二酸	己二酸
	物性	PEs	PEs-A	PEs-B	PEs-C
		羟值(mgKOH/g)	55.9	55.4	55.5
		酸值(mgKOH/g)	0.2	0.2	0.2
		数均分子量(Mn)	2000	2000	2000
		反应时间	○	○	○
		色数	1	<1	<1
		臭气	△	○	○
PU	组成	多元醇	PEs-A	PEs-B	PEs-C
			NPG	NPG	NPG
		多异氰酸酯	TDI	TDI	TDI
	物性	PU	PU-A	PU-B	PU-C
		反应时间	○	○	○
		被膜的断裂强度	○	○	◎
		被膜的断裂伸长率	△	○	◎
耐水解性	◎	○	○		

[0454] [表2]

			实施例 4	实施例 5	实施例 6
1,6-HD 组合物	1,6-HD组合物		4	5	6
	(A) 成分	1,4-环己烷二醇	检测限以下	检测限以下	检测限以下
		葡萄糖	检测限以下	检测限以下	检测限以下
	(B) 成分	6-羟基己醛	10ppm	10ppm	10ppm
	其他杂质	甘油	5ppm	150ppm	1500ppm
		钾元素	300ppm	检测限以下	检测限以下
		钠元素	200ppm	检测限以下	检测限以下
		碱金属元素的合计	500ppm	检测限以下	检测限以下
[0455]  PEs	组成	二醇	1,6-HD 组合物4	1,6-HD 组合物5	1,6-HD 组合物6
		二羧酸	己二酸	己二酸	己二酸
	物性	PEs	PEs-D	PEs-E	PEs-F
		羟值(mgKOH/g)	56	55.2	56.2
		酸值(mgKOH/g)	0.2	0.2	0.2
		数均分子量(Mn)	2000	2000	1900
		反应时间	○	○	○
		色数	<1	<1	<1
		臭气	○	○	○
	PU	组成	多元醇	PEs-D NPG	PEs-E NPG
多异氰酸酯			TDI	TDI	TDI
PU			PU-D	PU-E	PU-F
物性		反应时间	◎	○	○
		被膜的断裂强度	◎	◎	○
		被膜的断裂伸长率	◎	◎	△
		耐水解性	◎	◎	○

[0456] [表3]

[0457]

		实施例 7	实施例 8	比较例 1	比较例 2	
1,6-HD 组合物	1,6-HD组合物	7	8	9	10	
	(A) 成分	1,4-环己烷二醇	100ppm	检测限 以下	检测限 以下	150ppm
		葡萄糖	检测限 以下	检测限 以下	150ppm	检测限 以下
	(B) 成分	6-羟基己醛	10ppm	1500ppm	10ppm	10ppm
	其他 杂质	甘油	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
		钾元素	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下
		钠元素	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下
	碱金属元素的合计	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下	检测限 以下	
PEs	组成	二醇	1,6-HD 组合物7	1,6-HD 组合物8	1,6-HD 组合物9	1,6-HD 组合物10
		二羧酸	己二酸	己二酸	己二酸	己二酸
	物性	PEs	PEs-G	PEs-H	PEs-I	PEs-J
		物性 (mgKOH/g)	55.9	55.9	56.5	55.8
		酸值 (mgKOH/g)	0.2	0.2	0.2	0.2
		数均分子量(Mn)	2000	2000	1900	2000
		反应时间	○	○	○(产生 麻点)	△
		色数	<1	2	3	<1
	臭气	○	△	○	○	
	PU	组成	多元醇	PEs-G NPG	PEs-H NPG	PEs-I NPG
多异氰酸酯			TDI	TDI	TDI	TDI
PU			PU-G	PU-H	PU-I	PU-J
物性		反应时间	△	○	产生麻点	△
		被膜的断裂强度	○	○		△
		被膜的断裂伸长率	○	○		△
		耐水解性	○	○		×

[0458] 根据上述实施例、比较例可知,本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法包括:由从源自生物质资源的原料得到的6-羟基己酸和/或其衍生物生产1,6-己二醇组合物的工序(1);以及通过离子交换和/或蒸馏对工序(1)中得到的1,6-己二醇组合物进行纯化的工序(2),由于为一分子内具有2个以上仲羟基的化合物(A)的合计含量为100质量ppm以下、6-羟基己醛和/或其衍生物(B)的合计含量为1500质量ppm以下的1,6-己二醇组合物的制造方法,因此能够考虑到环境地制造反应性优异的1,6-己二醇组合物。

[0459] 另外可知,由本发明的1,6-己二醇组合物的制造方法得到的1,6-己二醇组合物的反应性优异,以该1,6-己二醇组合物为反应原料而得到的聚酯也反应性优异。

[0460] 另外可知,以本发明的1,6-己二醇组合物为反应原料的聚氨酯具有良好的拉伸强度伸长率。

[0461] 需要说明的是,在本说明书中,聚酯的数均分子量(Mn)是通过下述条件的凝胶渗透色谱分析(GPC)测定的值。

[0462] 测定装置:东曹株式会社制HLC-8320GPC

[0463] 柱:将东曹株式会社制 TSKge 4000HXL、TSKge1 3000HXL、TSKge1 2000HXL、TSKge1 1000HXL串联连接而使用。

[0464] 检测器:RI(差示折射计)

[0465] 数据处理:东曹株式会社制MultiStation GPC-8020modelIII

[0466] 测定条件:柱温 40℃

[0467] 溶剂 四氢呋喃(THF)

[0468] 流速 0.1ml/分钟

[0469] 标准:单分散聚苯乙烯

[0470] 试样:将以树脂固体成分换算计为0.2%的四氢呋喃溶液用微过滤器过滤而得到的物质(100 $\mu$ l)

[0471] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯制作校准曲线。

[0472] (标准聚苯乙烯)

[0473] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-500”

[0474] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-1000”

[0475] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-2500”

[0476] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-5000”

[0477] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-1”

[0478] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-2”

[0479] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-4”

[0480] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-10”

[0481] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-20”

[0482] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-40”

[0483] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-80”

[0484] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-128”

[0485] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-288”

[0486] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-550”

[0487] 另外,在本说明书中,聚氨酯的数均分子量(Mn)是通过下述条件的凝胶渗透色谱分析(GPC)测定的值。

[0488] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0489] 柱:将东曹株式会社制的下述的柱串联连接而使用。

[0490] “TSKge1 G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0491] “TSKge1 G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

- [0492] “TSKgel G3000” (7.8mmI.D. × 30cm) × 1根
- [0493] “TSKgel G2000” (7.8mmI.D. × 30cm) × 1根
- [0494] 检测器:RI (差示折射计)
- [0495] 柱温:40℃
- [0496] 洗脱液:四氢呋喃 (THF)
- [0497] 流速:1.0mL/分钟
- [0498] 注入量:100μL (试样浓度0.4质量%的四氢呋喃溶液)
- [0499] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯制作校准曲线。
- [0500] (标准聚苯乙烯)
- [0501] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-500”
- [0502] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-1000”
- [0503] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-2500”
- [0504] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-5000”
- [0505] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-1”
- [0506] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-2”
- [0507] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-4”
- [0508] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-10”
- [0509] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-20”
- [0510] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-40”
- [0511] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-80”
- [0512] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-128”
- [0513] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-288”
- [0514] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-550”。