

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6232425号
(P6232425)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 29/132 (2006.01)	C O 7 C 29/132
C O 7 C 29/88 (2006.01)	C O 7 C 29/88
C O 7 C 31/20 (2006.01)	C O 7 C 31/20 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-521455 (P2015-521455)	(73) 特許権者	000001085
(86) (22) 出願日	平成26年6月3日 (2014.6.3)		株式会社クラレ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/064741		岡山県倉敷市酒津1621番地
(87) 国際公開番号	W02014/196530	(74) 代理人	110002505
(87) 国際公開日	平成26年12月11日 (2014.12.11)		特許業務法人航栄特許事務所
審査請求日	平成28年12月5日 (2016.12.5)	(74) 代理人	100115107
(31) 優先権主張番号	特願2013-117882 (P2013-117882)		弁理士 高松 猛
(32) 優先日	平成25年6月4日 (2013.6.4)	(74) 代理人	100151194
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 尾澤 俊之
		(72) 発明者	岡野 茂
			茨城県神栖市東和田36番地 株式会社ク
			ラレ内
		(72) 発明者	矢田 和之
			茨城県神栖市東和田36番地 株式会社ク
			ラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多価アルコールの製造方法

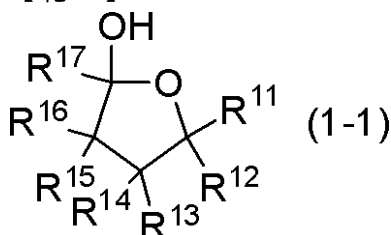
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1-1)または下記一般式(1-2)で表されるヘミアセタールを水素化し、反応液(I)を得る工程(I)、および

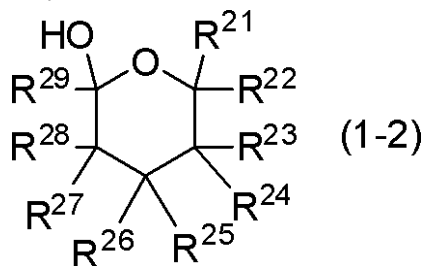
前記工程(I)で得られた反応液(I)に水を加え、さらに水素化を行う工程(II)を含む、多価アルコールの製造方法。

【化1】



(一般式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。)

【化 2】



(一般式(1-2)中、R²¹～R²⁹は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。)

10

【請求項 2】

前記工程(II)における水の添加量が反応液(I)中の副生成物に対して1mol倍以上かつ反応液(I)に対して20質量%以上100質量%以下である、請求項1に記載の多価アルコールの製造方法。

【請求項 3】

前記工程(II)における水素化が水素化触媒の存在下に行われ、該水素化触媒が不均一触媒であり、かつ金属の担体がシリカ、アルミナ、および珪藻土から選ばれる、請求項1または2に記載の多価アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は多価アルコールの製造方法に関する。さらに詳しくはヘミアセタールの還元による多価アルコールの製造において不純物含量の少ない高純度多価アルコールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多価アルコールは、合成樹脂や界面活性剤の原料、高沸点溶剤、不凍液の素材として利用されており、保湿性、抗菌性に優れ、髪の毛のキューティクルを補修する作用を有することから、保湿剤や化粧品の伸びやすさを良くする感触改良剤としても広く使用されている。

30

【0003】

このような多価アルコールの用途において、不純物の混入による着色や性能の低下、臭気の発生といった問題を防ぐため、より高純度のものが望まれている。

【0004】

多価アルコールの合成例は非常に多くの方法が知られているが、そのひとつとして、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロキシピランや2-ヒドロキシテトラヒドロフランなどのヘミアセタールを還元する方法が知られている(特許文献1～5参照)。

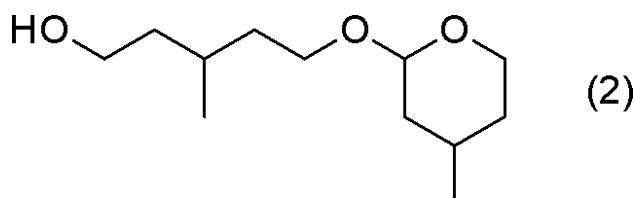
【0005】

特許文献1では、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応により3-メチルペンタン-1,5-ジオールを合成しているが、このとき下式(2)

40

【0006】

【化 1】



(2)

【0007】

で示されるアセタール化合物(以下、「MPAE」と称する)が副生することが知られて

50

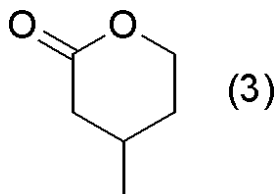
いる。MPAEは3-メチルペンタン-1,5-ジオールと沸点が近接しているため蒸留による分離が困難であり、3-メチルペンタン-1,5-ジオールを分離する観点からは収率の低下の原因となる。そのため、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応に際し、水素化触媒としてモリブデン変性ラネーニッケルを使用する方法（特許文献2）や、塩基性化合物存在下で水素化する方法（特許文献3）により、MPAEの副生量を抑制する方法が提案されている。

【0008】

また、特許文献2や3では、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応において、下式（3）

【0009】

【化2】



【0010】

で示される 3-メチル-2-ヒドロキシ-2,3-ジヒドロピラン（以下、「MVL」と称する）が副生することが示されており、その生成抑制法が提案されている。

【0011】

一方、特許文献4や5では、アリルアルコールのヒドロホルミル化生成物（2-ヒドロキシテトラヒドロフラン）の水素化反応による1,4-ブタンジオール製造の際に副生し、1,4-ブタンジオールとの蒸留分離が困難なアセタール化合物である2-(4-ヒドロキシブトキシ)テトラヒドロフランを除去するために、水の存在下で水素化を行う方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】日本国特開昭50-106910号公報

【特許文献2】日本国特開平1-100139号公報

【特許文献3】国際公開第2007/125909号

【特許文献4】日本国特開昭58-167532号公報

【特許文献5】日本国特表2000-507566号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかし、特許文献2の方法では、MPAEの副生量が1%であり、生成抑制効果としてはなお改良の余地がある。また特許文献3の方法では、得られる多価アルコール（3-メチルペンタン-1,5-ジオール）の純度は最高で99.1%であった。

【0014】

特許文献4の方法では、水素化反応に高価な貴金属触媒を使用しなければならず、また、特許文献5の方法ではアセタール化合物（2-(4-ヒドロキシブトキシ)テトラヒドロフラン）の除去は行えるものの、目的物のブタンジオールの副反応による収率の低下や、十分な高純度化が達成されていないという問題があった。

【0015】

また、特許文献2または3においてMVLは蒸留によって不検出となるまで蒸留操作を継続できることがわかるが、それには十分な蒸留設備が必要であり、設備費が大きくなる懸念がある。

【0016】

そこで、本発明の課題は、ヘミアセタールの還元によって高純度の多価アルコールを収

10

20

30

40

50

率よく、工業的に有利に製造し得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

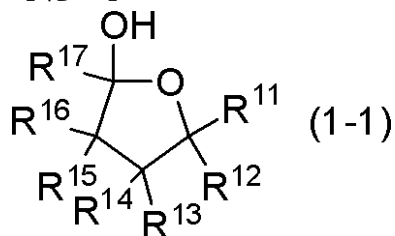
本発明者らが鋭意検討した結果、特定構造のヘミアセタールの水素化によって得られた多価アルコールを含有する反応液に水を加えて、さらに水素化条件で反応させることによって高純度の多価アルコールを製造することに成功した。

即ち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

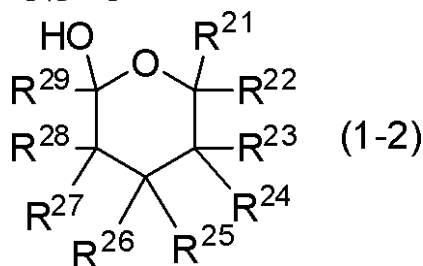
下記一般式 (1 - 1) または下記一般式 (1 - 2) で表されるヘミアセタール (以下、ヘミアセタール (1) と称する。) を水素化し、反応液 (I) を得る工程 (I)、および前記工程 (I) で得られた反応液 (I) に水を加え、さらに水素化を行う工程 (I I) を含む、多価アルコールの製造方法。

【化 3】



(一般式 (1 - 1) 中、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。)

【化 4】



(一般式 (1 - 2) 中、 $R^{21} \sim R^{29}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。)

[2]

前記工程 (I I) における水の添加量が反応液 (I) 中の副生成物に対して 1 m o l 倍以上かつ反応液 (I) に対して 2 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下である、[1] に記載の多価アルコールの製造方法。

[3]

前記工程 (I I) における水素化が水素化触媒の存在下に行われ、該水素化触媒が不均一触媒であり、かつ金属の担体がシリカ、アルミナ、珪藻土から選ばれる、[1] または [2] に記載の多価アルコールの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法によれば、不純物の少ない高純度の多価アルコールを収率よく、工業的に有利に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

< 工程 (I) >

工程 (I) は、ヘミアセタール (1) を水素化し、反応液 (I) を得る工程である。

【 0 0 2 0 】

[ヘミアセタール (1)]

ヘミアセタール (1) について説明する。

一般式 (1 - 1) 中の $R^{11} \sim R^{17}$ 、および一般式 (1 - 2) 中の $R^{21} \sim R^{29}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、一般式 (1 - 1) において、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。

アルキル基としては炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

アリール基としては、フェニル基、トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。

官能基としては、例えば水酸基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、フリル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基などのエーテル基；アセチル基、ベンゾイル基などのケトン基；ホルミル基などのアルデヒド基；カルボン酸基およびその金属塩；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などの炭酸エステル基；シアノ基；メチルスルファニル基、フェニルスルファニル基などのスルフィド基；メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基などのスルホキシド基；メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基などのスルホニル基；スルホン酸基およびその金属塩；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；ジメチルホスフィノ基、ジブチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などのホスフィノ基；オキシジメチルホスフィノ基、オキシジブチルホスフィノ基、オキシジフェニルホスフィノ基などのホスフィンオキシド基；ホスホン酸基およびその金属塩；クロル基、プロモ基などのハロゲン基などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明では、ヘミアセタール (1) として、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロフランまたは2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランが特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

[工程 (I) 中の水素化]

ヘミアセタール (1) の水素化は、水素化触媒の存在下で行われることが好ましい。

水素化触媒としては特に制限はなく、公知の水素化触媒を用いることができるが、工程 (I I) において反応液 (I) に水を加えることから、不均一触媒が好ましい。

不均一触媒の例としては、パラジウム / 炭素、パラジウム / アルミナ、パラジウムブラック等のパラジウム触媒；ルテニウム / 炭素、ルテニウム / アルミナ、酸化ルテニウム等のルテニウム触媒；白金 / 炭素、白金 / アルミナ、酸化白金等の白金触媒；ロジウム / 炭素、ロジウム / アルミナ等のロジウム触媒；ラネーニッケル、ニッケル / 珪藻土、ニッケル / アルミナ、ニッケル / シリカ等のニッケル触媒；ラネー銅等の銅触媒、ラネーコバルト、コバルト / アルミナ等のコバルト触媒等を挙げることができる。

これらのうち、反応成績や価格の観点から、ニッケル触媒が好ましい。

また、不均一触媒の金属の担体としては、シリカ、アルミナ、および珪藻土から選ばれることが好ましい。

水素化触媒は 1 種類を単独で使用しても、2 種類以上を併用してもよい。水素化触媒の使用量は、必ずしも限られるものではないが、通常、使用するヘミアセタール (1) 全量に対して 0 . 1 ~ 1 0 質量 % の範囲であることが好ましく、1 ~ 5 質量 % の範囲であるのがより好ましい。水素化触媒の使用量が 0 . 1 質量 % 以上の場合、十分な反応速度で反応が進行するため有利である。一方、1 0 質量 % 以下の場合、急激な反応による発熱や暴走

10

20

30

40

50

反応を抑えることができるため、有利である。

【0023】

不均一触媒の金属は、クロム、モリブデン、アルミニウム、タングステンなどの異種金属により変性されていてもよい。

【0024】

本発明において水素化の形式はバッチ形式でも連続形式でもよい。

【0025】

本発明において水素の反応系への供給方法に特に制限はないが、連続的に供給するのが好ましい。水素は不活性な気体で希釈されていてもかまわない。また、本発明における反応圧力に特に制限はないが、水素分圧として0.1~10MPaであるのが好ましく、0.2~2.0MPaであるのがより好ましい。水素分圧が0.1MPa以上の場合、十分な反応速度が得られるために有利であり、水素圧力が10MPa以下の場合、耐圧能力を有する高価な反応器を必要としないため、経済的に有利である。

10

【0026】

工程(I)の水素化における反応温度に特に制限はないが、通常、60~180の範囲が好ましく、90~150の範囲であるのがより好ましい。反応温度が60以上の場合、十分な反応速度が得られるため有利であり、反応温度が180以下の場合、副反応の進行を十分抑制できるために有利である。

【0027】

工程(I)で得られる反応液(I)には、本発明の目的物である多価アルコールの他に、アセタール化合物およびラクトン化合物などの副生成物が含有されている。ここで、本明細書においてアセタール化合物とは、典型的には目的生成物の多価アルコールとヘミアセタール(1)とが反応して生成する化合物であり、例えば後述する実施例および比較例におけるMFAEが該当し、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応ではMPAEが該当し、アリルアルコールのヒドロホルミル化生成物(2-ヒドロキシテトラヒドロフラン)の水素化反応では2-(4-ヒドロキシブトキシ)テトラヒドロフランが該当する。また、本明細書においてラクトン化合物とは、典型的にはヘミアセタール(1)が水素化反応条件下で一部脱水素することによって生成する化合物であり、例えば後述する実施例および比較例におけるMBLが該当し、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応ではMVLが該当する。

20

30

【0028】

<工程(II)>

工程(II)は、前記工程(I)で得られた反応液(I)に水を加え、さらに水素化を行う工程である。

【0029】

工程(II)では、前記工程(I)で得られた反応液(I)をそのまま用いてもよいし、工程(I)の後にいったん精製したものを用いてもよい。

【0030】

[水の添加]

反応を連続形式で行う場合、水はあらかじめ反応液(I)中に混合してフィードしてもよいし、反応液(I)と水を別々にフィードしてもよい。

40

水は普通水でもよいが、純水または蒸留水がより望ましい。水の形態としては液体(水)でもよいし、気体(水蒸気)でもよい。気体(水蒸気)は常圧の水蒸気、加圧状態の水蒸気でもかまわない。

【0031】

添加する水の量は前記した副生成物の含有量によって決定されるが、反応液(I)中の副生成物に対して1mol倍以上かつ反応液(I)に対して20質量%以上100質量%以下であることが好ましく、20質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。水の量が20質量%以上だと十分な効果が現れ、蒸留分離の難しいアセタール化合物やラクトン化合物が反応し、多

50

価アルコールの収率が増加する。また、多価アルコールの脱水反応によるエーテル体の生成が起こらないため好ましい。水の使用量が100質量%以下だとリボイラーにかかる熱負荷が大きくなりすぎないため好ましい。

【0032】

[工程(II)中の水素化]

工程(II)における水素化の条件、水素化触媒の具体例および好ましい範囲は、前記工程(I)において記載したものと同様である。

【0033】

反応液(I)に水を加えることにより、反応液(I)に含まれている副生成物であるアセタール化合物が加水分解し、目的物である多価アルコールと、原料であるヘミアセタールが生成する。そして、さらなる水素化により、原料であるヘミアセタールから多価アルコールが生成する。これにより目的物である多価アルコールの純度を高くすることができる。また、ラクトン化合物も水素化により目的物である多価アルコールに変換されるため、同様に純度が高くなる。さらに、水が存在することにより、多価アルコールの脱水反応が抑制されることでエーテル体の生成が抑えられ、収率が高く維持できる。

【0034】

本発明において、溶媒の使用は必須ではないが使用してもかまわない。溶媒としては、原料や生成物と反応を起こさず、原料や生成物とも混和して均一になるものが好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテルが挙げられる。溶媒を使用する場合、その使用量について制限は特に無いが、ヘミアセタール(1)に対して、通常、100質量%以下であることが好ましい。溶媒使用量が100質量%以下であれば、反応熱の除去や、副生物の抑制、溶媒の回収に要するエネルギーの抑制の観点で有利である。

【0035】

得られた反応液からの多価アルコールの分離は通常の蒸留で行うことができる。蒸留塔は、多孔板塔、泡鐘塔などでもよいが、好ましくは低圧損失の充填塔を用いて減圧蒸留による分離精製を行うと、高純度の多価アルコールを容易に得ることができる。

【実施例】

【0036】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、本実施例において、ガスクロマトグラフィー分析は以下の条件で行い、収率は検量線法による内部標準法により求めた。

【0037】

[ガスクロマトグラフィー分析条件]

分析機器：GC-2014(株式会社島津製作所製)

検出器：FID(水素炎イオン化型検出器)

使用カラム：DB-1(長さ30m、膜厚0.25μm、内径0.25mm)(アジレント・テクノロジー株式会社製)

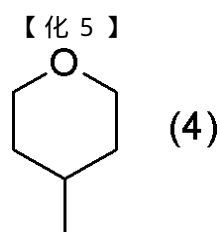
分析条件：Injection Temp. 250、Detection Temp. 250

昇温条件：60(5分保持)(5/分で昇温) 210(5分保持)

【0038】

以下実施例、比較例において、下記式(4)で表される化合物を「MTHP」と称する。

【0039】



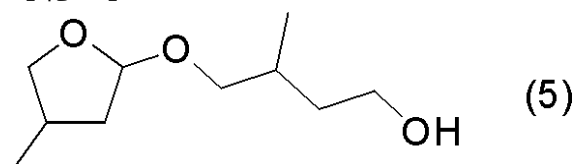
【 0 0 4 0 】

以下実施例、比較例において、下記式 (5) で表されるアセタール化合物および下記式 (6) で表されるアセタール化合物をまとめて「MFAE」と称する。

【 0 0 4 1 】

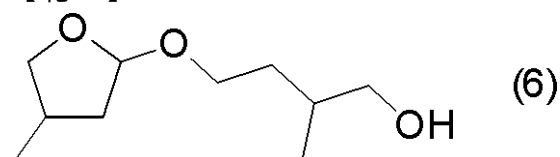
10

【化 6】



【 0 0 4 2 】

【化 7】



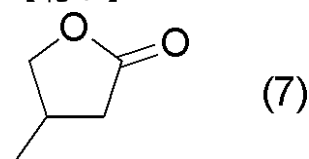
20

【 0 0 4 3 】

以下実施例、比較例において、下記式 (7) で表されるラクトン化合物を「MBL」と称する。

【 0 0 4 4 】

【化 8】



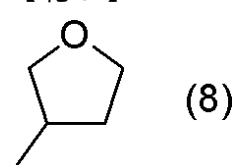
30

【 0 0 4 5 】

以下実施例、比較例において、下記式 (8) で表される化合物を「MTHF」と称する。

【 0 0 4 6 】

【化 9】



40

【 0 0 4 7 】

< 参考例 1 >

3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (3325 mL、2840 g) に、(アセチルアセトナト)ジカルボニルロジウム (36.1 mg、0.14 mmol) およびトリ (2 - tertブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト (11.9 g、22.8 mmol) を溶解させたトルエン溶液 (175 mL)、ならびにトリエチルアミン (1.0 g) を加えて 80 に加熱し、一酸化炭素：水素 = 1：1 (モル比) の混合ガスで反応器内部の圧力を 5 MPa に保ち、オフガス流量 20 L / hr で反応を行った。6 時間で 3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オールの転化率は 100 % となり、得られた反応液を単蒸留することで、純度 96.3 % の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロピランを得た (収率 92. 50

4 %)。

【 0 0 4 8 】

< 参考例 2 >

3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール (3 3 2 5 m L 、 2 8 4 0 g) の代わりに、メタリルアルコール (3 3 2 5 m L 、 2 8 4 0 g) を用いる以外は参考例 1 と同様にして反応を行った。得られた反応液を単蒸留することで、純度 9 0 . 1 % の 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロフランを得た (収率 8 8 . 0 %)。

【 0 0 4 9 】

< 実施例 1 >

(工程 I)

参考例 1 で得た 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロピラン (1 0 0 0 m L 、 8 5 5 g) に水素化触媒としてラネーニッケル (B K 1 1 3 A W 、 エボニックデグサジャパン株式会社製、 3 0 g) を使用し、 3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液を 0 . 6 7 g 添加して、反応温度 1 2 0 、反応圧力 0 . 8 M P a になるように水素を導入した。温度が 1 2 0 に達してから 1 時間後に 3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 . 3 3 g を含んだ 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロピラン 2 0 0 0 m L を 4 時間かけて反応器にフィードした。フィード終了後、 2 時間攪拌して反応を行った。2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロピランは完全に消費され、得られた反応液を単蒸留することで、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオール (9 2 . 3 %)、M P A E (0 . 2 %)、M V L (2 . 0 %) を含む反応液 (1 - I) を 1 9 7 2 m L 得た。

(工程 I I)

前記工程 I で得た、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオール (9 2 . 3 %)、M P A E (0 . 2 %)、M V L (2 . 0 %) を含む反応液 (1 - I) (1 1 3 0 g) に、蒸留水 (4 4 0 g)、ニッケル / 珪藻土 (N 1 0 3 L K 、日揮触媒化成株式会社製、 4 7 g) を加えて、 1 5 0 、 0 . 8 M P a になるように水素を用いて水素化を行った。5 時間後、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールは純度 9 3 . 0 % となり、M P A E の含有量は 0 . 1 % 未満、M V L の含有量は 1 . 4 % であった。脱水反応によるエーテル体 (M T H P) の生成は見られなかった。3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールの収率は 1 0 1 % であった (収率が 1 0 0 % を超えているのは、M P A E や M V L から 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールが生成したためである)。これをヘリパック N o . 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 5 段の蒸留塔を用い、還流比 1、2 T o r r で蒸留した結果、蒸留収率 9 5 . 0 % で純度 9 9 . 7 % の 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールを得た。M P A E、M V L、M T H P の含有量は 0 . 1 % 未満であった。

【 0 0 5 0 】

< 実施例 2 >

実施例 1 で得た反応液 (1 - I) をヘリパック N o . 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 2 0 段の蒸留塔を用い、還流比 6、3 T o r r で減圧蒸留による精製を行い反応液 (1 - I ') を得た。蒸留収率は 9 3 . 0 % で、反応液 (1 - I ') は、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールの純度が 9 9 . 1 % であり、M P A E は 0 . 2 % が含まれていた。

反応液 (1 - I) に替えて、反応液 (1 - I ') を用いる以外は実施例 1 の工程 I I と同様に反応と精製を行った。

すなわち、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオール (9 9 . 1 %)、M P A E (0 . 2 %) を含む反応液 (1 - I ') (1 1 3 0 g) に、蒸留水 (4 4 0 g)、ニッケル / 珪藻土 (N 1 0 3 L K 、日揮触媒化成株式会社製、 4 7 g) を加えて、 1 5 0 、 0 . 8 M P a になるように水素を用いて水素化を行った。5 時間後、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールは純度 9 9 . 6 % となり、M P A E の含有量は 0 . 1 % 未満であった。脱水反応によるエーテル体 (M T H P) の生成は見られなかった。3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールの収率は 1 0 0 % であった。これをヘリパック N o . 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 5 段の蒸留塔を用い、還流比 1、2 T o r r で蒸留した結果、蒸

留収率 95.0% で純度 99.8% の 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールを得た。MPAE の含有量は 0.1% 未満、MVL、MTHP は未検出であった。

【0051】

< 実施例 3 >

2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロピランに替えて、参考例 2 で得た 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルテトラヒドロフランを使用する以外は実施例 1 の工程 I と同様に反応と精製を行い、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオール (88.0%)、MFAE (1.9%)、MBL (0.3%) を含む反応液 (3 - I) を 1985 mL 得た。

反応液 (3 - I) をヘリパック No. 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 20 段の蒸留塔を用い、還流比 6、3 Torr で減圧蒸留による精製を行い反応液 (3 - I') を得た。蒸留収率は 92% で、反応液 (3 - I') は、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオールの純度が 98.0% であり、MFAE が 1.9%、MBL が 0.1% 含まれていた。

10

反応液 (1 - I) に替えて、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオール (98.0%)、MFAE (1.9%)、MBL (0.1%) を含む反応液 (3 - I') (1130 g) を用いる以外は実施例 1 の工程 II と同様に反応を行った。その結果、2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオールの純度 99.8%、収率 102% で得た。MFAE の含有量は 0.2% であった (収率が 100% を超えているのは、MFAE から 2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオールが生成したためである)。脱水反応によるエーテル体 (MTHF) の生成は見られなかった。これをヘリパック No. 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 5 段の蒸留塔を用い、還流比 1、3 Torr で蒸留した結果、蒸留収率 96.0% で純度 99.8% の 2 - メチルブタン - 1 , 4 - ジオールを得た。MFAE の含有量は 0.2%、MTHF、MBL は未検出であった。

20

【0052】

< 実施例 4 >

実施例 1 の工程 I において、水酸化ナトリウムを使用しない以外は同様の反応と精製を行い、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオール (90.0%)、MPAE (3.6%)、MVL (6.0%) を含む反応液 (4 - I) を得た。

反応液 (1 - I) に替えて、3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオール (90.0%)、MPAE (3.6%)、MVL (6.0%) を含む反応液 (4 - I) (1130 g) を用いる以外は実施例 1 の工程 II と同様に反応と精製を行った。その結果、反応収率 103%、蒸留収率 95.0% で純度 99.7% の 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールを得た (収率が 100% を超えているのは、MPAE や MVL から 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールが生成したためである)。脱水反応によるエーテル体 (MTHP) の生成は見られなかった。MPAE の含有量は 0.2%、MVL、MTHP は未検出であった。

30

【0053】

< 実施例 5 >

蒸留水の添加量を 250 g にする以外は実施例 4 と同様に反応を行った。その結果、反応収率 98% で、新しく検出された生成物として MTHP が 0.3% 含まれていた。この反応液を実施例 4 と同様の方法にて精製し、蒸留収率 92.0% で純度 99.5% の 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールを得た。MPAE の含有量は 0.2%、MVL と MTHP は未検出であった。

40

【0054】

< 比較例 1 >

反応液 (1 - I) をヘリパック No. 2 (トウトクエンジニア株式会社製) を充填した段数 20 段の蒸留塔を用い、還流比 6、3 Torr で減圧蒸留による精製を行った。その結果、蒸留収率 93% で 3 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジオールの純度は 99.1% であり、MPAE の含有量は 0.2%、MVL は 0.1%、MTHP は 0.1% であった。

【0055】

< 比較例 2 >

50

反応液(3-I)をヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数20段の蒸留塔を用い、還流比6、3 Torrで減圧蒸留による精製を行った。その結果、蒸留収率92%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は98.0%であり、MFAEの含有量は1.9%、MTHFが0.1%であった。MBLは未検出であった。

【0056】

<比較例3>

蒸留水を加えない以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率95%で、2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は95.0%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが3.0%混入していた。MFAEの含有量は1.9%であった。MBLは未検出となった。これをヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は97.8%であり、MFAEの含有量は1.9%、MTHFは0.1%であった。

【0057】

<実施例6>

蒸留水を55gに減らす以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率96%で、2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は95.5%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが2.5%混入していた。MFAEの含有量は1.5%であった。MBLは未検出となった。これをヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は98.4%であり、MFAEの含有量は1.5%、MTHFは0.1%未満であった。

【0058】

<実施例7>

蒸留水を110gに減らす以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率97%で、2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は96.2%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが1.8%混入していた。MFAEの含有量は1.2%だった。MVLは未検出となった。これをヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は98.7%であり、MFAEの含有量は1.2%、MTHFは0.1%未満であった。

【0059】

<比較例4>

参考例1で得た2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン(1000mL、855g)に蒸留水(250g)、水素化触媒としてニッケル/珪藻土(N103LK、日揮触媒化成株式会社製、47g)を加え、反応温度120、反応圧力0.8MPaになるように水素を導入した。温度が120に達してから1時間後に蒸留水500gを含んだ2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン2000mLを4時間かけて反応器にフィードした。フィード終了後、2時間攪拌して反応を行った。2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランは完全に消費され、得られた反応液を単蒸留したところ、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール(78.3%)、MTHP(3.0%)、MPAE(10.2%)、MVL(3.0%)を含む反応液(6-I)を1950mL得た。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の製造方法により得られる多価アルコールは、合成樹脂や界面活性剤の原料、高沸点溶剤、不凍液の素材、保湿剤や化粧品の伸びやすべりを良くする感触改良剤のうち、高純度品が求められる用途において広く利用できる。

【0061】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである

10

20

30

40

50

。

本出願は、2013年6月4日出願の日本特許出願（特願2013-117882）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 雄高
茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 国際公開第2007/125909(WO, A1)
特開昭50-106910(JP, A)
特開平1-100139(JP, A)
特表2000-507566(JP, A)
特開昭58-167532(JP, A)
特開昭54-36207(JP, A)
特開昭60-252438(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 29/132
C07C 29/88
C07C 31/20
C07B 61/00
CAplus/REGISTRY(STN)