



C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
PUBLIK. 11.11.1989

(51) Kv. Ik. 4/Int. Cl. 4 C 07 D 307/20, 493/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	813442
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.11.81
(24) Alkupaivä - Giltighetsdag	02.11.81
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	06.05.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl skriften publicerad	31.08.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	05.11.80

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3041673.0 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) CPC International Inc., International Plaza, Englewood Cliffs, N.J., USA(US)
- (72) John Feldmann, Krefeld, Hubert Koebernik, Krefeld, Hans-Ulrich Woelk, Hamburg, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Ruska & Co. Oy
- (54) Menetelmä 1,4-anhydrotetritolien; 1,4-anhydropentitolien tai 1,4;3,6-dianhydroheksitolien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av 1,4-anhydrotetritoler, 1,4-anhydropentitoler eller 1,4;3,6-dianhydrohexitoler

(57) Tiivistelmä

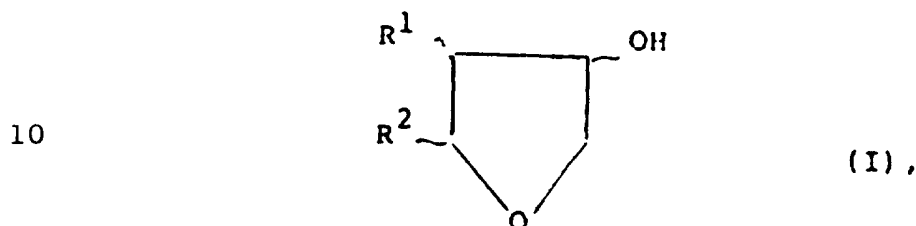
Tämän keksinnön kohteena on menetelmä polyolien valmistamiseksi, joissa on ainakin yksi oksasyklopen-taanirengas, lohkomalla vettä sokerialkoholeista korotetussa lämpötilassa vahvan happaman heterogeenisen katalyytin läsnäollessa, liuottimen poissaollessa, ainakin osittain tislautuvasti poistaen tuotu lisävesi ja reaktion aikana muodostunut reaktiovesi, sulassa reaktiojärjestelmässä lämpötiloissa korkeintaan 160°C sillä edellytyksellä, että lämpötila paineesta riippuen valitaan siten, että ennen reaktion päättymistä ja katalyytin erottamista ei tapahdu käytännöllisesti katsoen mitään polyolireaktiotuotteen tislautuvaa erotusta reaktiotuotteesta. Tällä menetelmällä on se etu, että se tuottaa suuria saantoja ilman sivutuotteiden muodostumista ja ilman korroosio-ongelmien esiintymistä, jolloin ei tarvitse käyttää mitään kalliita orgaanisia liuottimia.

(57) Sammandrag

Föremålet för denna uppfinning är ett förfarande för framställning av polyoler med åtminstone en oxacyclopentanring, genom att i frånvaro av lösningsmedel avspjälka vatten från sockeralkoholer vid förhöjd temperatur tillsammans med en kraftig, sur, heterogen katalysator, varvid tillfört extra vatten och under reaktionen bildat vatten åtminstone delvis bortdestilleras och temperaturerna och temperaturerna i smältans reaktionssystem högst är 160°C under den förutsättningen, att beroende på trycket temperaturen väljes sålunda, att innan reaktionen upphör och katalysatorn avlägsnats, icke någon destillerbar, egentlig avskiljning av polyolreaktionsprodukt sker. Detta förfarande har den fördelen, att den ger höga utbyten utan biprodukter och utan korrosionsproblem och några dyra organiska lösningsmedel behöver icke användas.

Menetelmä 1,4-anhydrotetritolien, 1,4-anhydropentitolien tai 1,4;3,6-dianhydroheksitolien valmistamiseksi

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä polyolien valmistamiseksi, jotka polyolit ovat 1,4-anhydrotetritoleja, 1,4-anhydropentitoleja tai 1,4;3,6-dianhydroheksitoleja, joilla on kaava



15 jossa R^1 on hydroksyyli-ryhmä tai toisen oksasyklopentaanirenkaan eetterihappiatomi ja R^2 on vetyatomi, hydroksime-tyyli-ryhmä tai kaavan $-CH_2-CHOH-$ mukainen kaksiarvoinen ryhmä, jolloin viimeksi mainitussa tapauksessa R^1 on eetterihappiatomi ja R^1 ja R^2 yhdessä niiden hiiliatomien kans-
 20 sa, joihin ne on sidottu muodostavat toisen oksasyklopentaanirenkaan, jossa menetelmässä lohkaistaan vettä sokerialkoholeista, joissa on 4-6 hiiliatomia, korotetussa lämpötilassa, vahvasti happaman, heterogeenisen katalyytin läsnäolles-
 25 sa ja orgaanisten liuottimien poissaollessa, jolloin poistetaan reaktion kuluessa mahdollinen lähtöaineiden mukana tuotu lisävesi käytännöllisesti katsoen täydellisesti ja reaktion kuluessa muodostuva reaktiovesi ainakin osittain tislautuvasti reaktioseoksesta. Menetelmälle on tunnusomaista se, että reaktio suoritetaan sulassa reaktiojärjestelmässä -
 30 sopivimmin alennetussa paineessa - korkeintaan 160 °C lämpötilassa, että lämpötila valitaan paineen mukaan siten, että ennen reaktion päättymistä tai katalyytin erottamista ei tapahdu käytännöllisesti katsoen lainkaan polyolireaktiotuotteiden tislautuvaa erotusta reaktioseoksesta, ja että katalyyttinä käytetään vahvasti hapanta divinyylibentseenin
 35 kanssa verkkoutunutta suurihuokos- tai geelikationinvaihtohartsia.

Kaavan 1 mukaiset saatavissa olevat anhydrosokerialkoholit ovat jo kauan tunnettuja yhdisteitä. Niitä käytetään

osaksi välittömästi, erityisesti farmaseuttisiin tarkoituksiin tai lähtöaineina, tai välituotteina kemiallisissa synteeseissä, esimerkiksi kiraalisten hienokemikaalien, esteriperusteisten emulgaattoreiden, polyesteri- ja alkydi-
5 hartsien sekä varsinkin polyuretaanien synteeseissä, jolloin ne toimivat käynnistiminä ja verkkoutumisen aikaansaamiseksi.

Näiden yhdisteiden valmistamiseksi suoritetaan tunnetusti edullisesti sokerialkoholien hapan katalyyttinen molekyylin sisäinen veden lohkaus. Tämä reaktio on tutkittu erittäin perusteellisesti ja todettu edulliseksi parhaiten saatavissa olevan sokerialkoholin, sorbitolin, kysymyksessä ollessa.

Kun D-sorbitolia käsitellään termisesti hapon läsnäollessa, niin ensin muodostuu monoanhydridiä, 1,4-anhydro-D-sorbitolia, joka reagoi edelleen välittömästi 1,4;3,6-dianhydro-D-sorbitoliksi. Tämän reaktion sivutuotteita voivat olla 2,5-monoanhydrosorbitoli ja pienessä määrässä 3,6-anhydrosorbitoli.

20 Tavallisesti tämä reaktio suoritetaan nykyään homogeenisten, siis molekyylidispersiomaaisesti reaktioseokseen jaettujen katalyyttien, kuten suola- tai rikkihapon kanssa. Kuitenkin näiden happojen käyttö johtaa sivutuotteisiin, varsinkin katalyyttihapon estereihin, mahdollisesti halogenoimisen vaikutuksesta, ja vaatii reaktiotuoteseoksen neutraloimisen sitä seuraavine suolan poistoineen. Tällöin käytetyt hapot ovat sitä paitsi hyvin syövyttäviä, osittain liian helposti haihtuvia ja tuottavat korkeintaan saantoja 66 %, jotka eivät voi olla täysin tyydyttäviä (Carbohydrate
25 Chemistry, nidos 11, 191-198 (1963)).
30

Orgaanisten liuottimien myöskin tunnettu käyttö tämän tyyppisten reaktioiden suorittamiseksi, jolloin reaktiovesi poistetaan atseotrooppisesti, tuottaa tuskin mainitsemisen arvoisia parannuksia.

35 Sellaisten menetelmien eräitä epäkohtia, joissa reaktioseoksessa on liuenneita happokatalyyttejä, kuten korroosio-ongelmia ja ainoastaan vaikeasti erotettavien esteröityneiden sivutuotteiden kohtuuttomien määrien muodostumista, voi-

daan tosin välttää tunnettuun tapaan käyttämällä heterogeenisiä katalyyttejä, nimittäin (tiettyjä) vahvasti happamia, kationinvaihtohartseja, mutta tämä täytyy saavuttaa eräiden muiden epäkohtien kustannuksella. Näitä ovat erityisesti
5 vielä huonommat saannot, jopa ainoastaan 35 %, ja välttämättömyys käyttää orgaanisia liuottimia reaktioväliaineina sekä pidätysaineita veden poistamiseksi atseotrooppisella tislauksella (vrt. Ropuszynski ja kumpp. julkaisussa Przem. Chem. 1969, 48 (11), 665-668 sekä Weisleder ja kumpp. jul-
10 kaisussa Carbohydr. Res. 79, 133-141 (1980)). Mitä tulee huolellisesti valittujen orgaanisten liuottimien (liuotineseosten) käytön välttämättömyyteen, viitataan viimeksi mainitussa työssä siihen, että vertaukseksi suoritettussa ko-
keessa valmistettiin sorbitolista 1,4;3,6-dianhydro-D-sorbi-
15 tolia "kuivalla tislauksella happaman hartsin kanssa", jolloin saavutettiin vielä monin kerroin pienempi saanto, ainoastaan 5 %.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä poistaa mainitut tekniikan tason epäkohdat, ts. toisaalta tuottaa ilman homogeenisten happokatalyyttien kanssa esiintyviä korroosio- ja sivutuotteiden muodostumisongelmia ainakin yhtä suuret saannot ja toisaalta on tunnettuja heterogeenisiä katalyyttejä käyttäviä menetelmiä parempi saavutettavien saantojen puolesta sekä sen ansiosta, ettei tarvitse käyttää mukana mitään kal-
25 liita orgaanisia liuottimia.

Menetelmässä on yllättävää se, että lohkottaessa vettä sokerialkoholeista heterogeenisten katalyyttien läsnäollessa ilman orgaanisia liuottimia saanto ei ainakaan laske, vaan saavutetaan saantoja, jotka ovat paljon, jopa monta kertaa
30 tämän tyyppisillä tunnetuilla menetelmillä edullisimmassa tapauksessa saavutettujen arvojen yläpuolella.

Selvää selitystä keksinnön mukaisesta esimerkkien mukaan saavutetulle tulokselle ei voida antaa myöskään jäljempänä, koska sinänsä olisi odotettavissa, että

35 a) korkeampien lämpötilojen ja liuottimen aikaansaaman perusteellisen kosketuksen tai parannetun aineen kuljetuksen heterogeeniseen katalyyttiin ja siitä pois täytyisi ainakin kiihdyttää reaktiotasapainon asettumista ja

b) "kuivatislauksessa" tapahtuvia molempien pääreaktiotuotteiden jatkuva erotus järjestelmästä edistäisi anhydropolyolin muodostusta.

5 Keksintöä, sen etuja ja erästä edullista sovellutusmuotoa selitetään seuraavassa lähemmin nykyään taloudellisesti tärkeimmän sokerialkoholin, sorbitolin, tapauksessa.

Heterogeenisinä katalyytteinä tulevat kysymykseen vahvasti happamien kationinvaihtohartsien lisäksi periaatteessa kaikki tunnetut vahvasti happamat kiinteät katalyytit, joilla on riittävä lämpötilan kestävyys, erityisesti "happamat" molekyyli-
10 seulat, kuten seoliitti, ja ennen kaikkea mineraaliöljyteollisuudessa tavalliset krakkaus- ja/tai hydrokrakkauskatalyytit. Viimeksi mainitut ovat mielenkiintoisia keksinnön tarkoituksia varten ennen kaikkea siksi, että niitä
15 käytetään myöskin valmistettaessa sokerialkoholeja vastaavia sokereita katalyyttisesti hydraamalla. Siten ne avaavat tien kaavan 1 mukaisten polyolien valmistamiseksi sokereista itsenäisillä yksi- tai monivaiheisilla menetelmillä.

Kuitenkin parhaimmiksi aikaisemmin ovat osoittautuneet
20 vahvasti happamat synteettiset kationinvaihtohartsit ja niistä puolestaan divinyylibentseenin kanssa verkkoutuneet polystyreeninsulfonihappo-kationinvaihtohartsit. Tällöin tulevat kysymykseen sekä niin kutsutut geelihartsit, joiden tulisi olla verkkoutuneita ainoastaan heikosti, siis korkeintaan 4 %:sen divinyylibentseenin kanssa, että suurihuo-
25 koiset hartsit, joiden tulisi olla verkkoutuneita tarkoituksenmukaisen voimakkaasti, ts. ainakin 10 %:sen divinyylibentseenin kanssa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä katalyytti erotetaan
30 reaktiotuoteseoksesta yksinkertaisilla kiinteäaine/nesterotusmenetelmillä, esim. suodattamalla, joita menetelmiä keksinnön mukaan voidaan käyttää moneen kertaan ilman rikastusta.

Reaktioon osallistuvien aineiden ja/tai reaktiotuotteiden
35 ja joskus myöskin katalyyttien hapettumisherkkyyden vuoksi keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan sopivimmin inertissä kaasuväliaineessa, tarkoituksenmukaisesti typpikehässä, jolloin tavallisesti on edullista, että inertin kaasun anne-

taan poreilla reaktioseoksen läpi, koska tällä saavutetaan muun muassa hyvä sekoitusvaikutus ja samalla kuljetetaan pois reaktioseoksesta tislautunut vesi.

Keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan reaktio
5 toteutetaan alennetussa paineessa, erityisesti paineessa alueella 0,001-0,5 baria. Tämä soveltuu varsinkin silloin, kun käytetään verraten korkealla sulavaa lähtöainesta ja sen sulamispistettä alennetaan lisäämällä lisävetä keksinnön mukaan korkeimmalla pidettävässä lämpötilassa 160 °C, sopi-
10 vimmin 155 °C ja erityisesti 145 °C tai kun lähtöaineena käytetään vesipitoista sokerialkoholiliuosta ja haihdutetaan in situ. Viimeksi mainitussa tapauksessa tyhjää käytetään luonnollisesti tarkoituksenmukaisesti vasta silloin ja vähitellen vahvistettuna, kun vesipitoisuus on alentunut arvoon,
15 jossa reaktioseos ei enää kiehu ilmakehän paineessa keksinnön mukaan edullisella reaktiolämpötila-alueella 100-150 °C ja varsinkin alueella 110-140 °C.

Keksinnön mukaisia tarkoituksia varten lähtöaineena pidetään edullisimpana ennen kaikkea heksitoleja ja erityisesti
20 sorbitolia, koska näitä sokerialkoholeja on saatavissa helposti, hinnaltaan edullisesti ja käytännöllisesti katsoen rajoittamattomia määriä ja koska keksinnön mukainen menetelmä tuottaa tällöin suuria saantoja, ainakin 50 %, enimmäkseen yli 60 % ja sorbitolin kysymyksessä ollessa jopa 85-
25 90 % ja ylikin. Eräänä toisena edullisena lähtöaineena on erytritoli, jota saadaan tunnettuun tapaan glukosista ja joka edustaa suurissa määrissä käytettävää lähtöainetta sekä tuottaa anhydropolyolia, jolla on mielenkiintoisia käyttö-
30 teknisiä ominaisuuksia. Edelleen tähdennettäköön sitä, että keksinnön mukaisesti voidaan aikaansaada myös sokerialkoholiseoksia, esim. sorbitoli-mannitoliseosta, esimerkiksi glukosi-fruktoosiseosten katalyyttisesti hydraamalla. Eräänä tähän kuuluvana mielenkiintoisena lähtöaineena ovat
35 C₄-C₆-polyoliseokset, joita saadaan hydraamalla hemiselloosahydrolysaatteja. Tällaisia hydrolysaatteja valmistetaan nykyään suuressa määrässä teollisesti sivutuotteista, kuten esimerkiksi kaurankuorista, maissinkuorista jne. nimenomaan pääasiassa ksyloosin ja ksylitolin saamiseksi. Tällöin pa-

kosta saatavat tetroosit, muut pentoosit ja heksoosit tai niiden hydraustuotteet ovat nykyisin vielä lähes arvottomia jätetuotteita. Ne voidaan keksinnön mukaisella menetelmällä muuttaa arvokkaaksi välituotteeksi varsinkin muoviteollisuudelle.

Keksinnön mukaista menetelmää ei voida toteuttaa ainoastaan jaksottaisesti, vaan myöskin jatkuvasti, jolloin sekoituskattila- ja/tai pyörrekerrosreaktorit ovat erittäin tarkoituksenmukaisia. Tavallisesti ovat kaksi- tai monivaiheiset työtavat parhaimpia ennen kaikkea sen vuoksi, että reaktio-olosuhteet ja reaktioseoksen koostumus ovat tällöin yksinkertaisimmin yhteen sovitettavissa.

Keksinnön mukaan saatuja reaktiotuoteseoksia voidaan käyttää ennen kaikkea teknisiä tarkoituksia varten, kuten mahdollisesti polyolikomponentteina muovisynteeseissä tavallisesti välittömästi, ts. ilman rikastusta ja/tai puhdistusta. Mikäli tarvitaan tai ainakin halutaan korkeampaa puhtausastetta tiettyä käyttöä varten, raakoja reaktiotuoteseoksia voidaan rikastaa halutunlaisilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä, esim. jakokiteytyksellä ja -tislauksella tai pylväskromatografialla, ja/tai puhdistaa, esim. käsittelemällä aktiivihielellä ja/tai ioninvaihtohartseilla. Tällöin kokonaissaantoa voidaan kohottaa siten, että erotettaessa saadut jakeet, joissa on suuri pitoisuus reagoimatonta lähtöainetta ja/tai - heksitolin tapauksessa - monoanhydropolyoleja, palautetaan kiertokulussa reaktioon.

Esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Tavalliseen sekoituskattilaan panostettiin 25 kg 70 %:sta sorbitoliliuosta ja 1 kg vahvasti hapanta ioninvaihdinta H^+ -muodossa (suurihuokoinen polystyreenisulfonihappoharts, verkkoutunut 14 %:sen DVB:n kanssa). Seos haihdutettiin kiviin ja sen jälkeen sitä sekoitettiin kaksi tuntia paineessa 0,03 baria 140 °C:ssa.

Saatu sulate suodatettiin pois kuumana ioninvaihtimesta. Tällöin saatiin 13 900 g raakatuotetta, joka sisälsi 91 paino-% dianhydrosorbitolia, sp. 62-63 °C.

Esimerkki 2

1 litran kolmikaualalasipulloon panostettiin 250 g sorbitolia ja 20 G esimerkissä 1 mainittua ioninvaihdinta ja käsiteltiin edelleen esimerkin 1 mukaan. 3 tunnin reaktio-
5 ajan jälkeen suodatettiin kuten edellä. Tällöin saatiin 190 g raakatuotetta, joka sisälsi 87 paino-% dianhydrosorbitolia.

Esimerkki 3

Esimerkki 2 toistettiin, jolloin kuitenkin siitä poiketen
10 katalyyttinä käytettiin 20 %:sen divinyylibentseenin kanssa verkkoutunutta suurihuokoista polystreenisulfonihappohartsia ja käytettiin ainoastaan 2 tunnin reaktioaikaa. Tällöin saatiin 191 g raakatuotetta, joka sisälsi 89 paino-% dianhydrosorbitolia.

15 Esimerkki 4

Esimerkki 3 toistettiin, jolloin siitä poiketen katalyyttinä käytettiin 2 %:sen DVB:n kanssa verkkoutunutta, vahvasti hapanta polystyreenihappogeeli-ioninvaihtohartsia (H-muodossa). Tällöin saatiin 191 g raakatuotetta, joka sisälsi
20 87 paino-% dianhydrosorbitolia.

Esimerkki 5

Esimerkki 4 toistettiin, jolloin siitä poiketen katalyyttinä käytettiin 10 %:sen DVB:n (vahva) kanssa verkkoutunutta geelihartsia ja reaktioaika pidennettiin 5 tunniksi. Tällöin
25 saatiin 190 g raakatuotetta, joka sisälsi 86 paino-% dianhydrosorbitolia.

Esimerkki 6

1 litran kolmikaualapulloon panostettiin 200 g mannitolia, 50 ml vettä ja 30 g esimerkissä 3 esitettyä ioninvaihdinta
30 sekä sekoitettiin kaksi tuntia 140 °C:ssa, minkä jälkeen alentamalla paine vähitellen arvoon 0,03 baria muuttumattomassa lämpötilassa vettä höyrystyi, ja reaktioseosta sekoitettiin sitten muuttumattomissa olosuhteissa vielä 5 tuntia, minkä jälkeen katalyytti suodatettiin pois kuumana. Tällöin
35 saatiin 151 g raakatuotetta, joka sisälsi 76 paino-% dianhydromannitolia, sp. 86-87 °C.

Esimerkki 7

1 litran kolmikaualapulloon pantiin 250 g seosta, joka si-

sälsi samat painomäärät sorbitolia ja mannitolia sekä 30 g esimerkissä 3 mainittua katalyyttiä, sekoitettiin 4 tuntia paineessa 0,03 baria ja 145 °C:ssa, minkä jälkeen katalyytti suodatettiin kuumana pois. Tällöin saatiin 192 g raakatuotetta, joka sisälsi 46 paino-% dianhydrosorbitolia ja 40 paino-% dianhydromannitolia.

Esimerkki 8

Analogisesti esimerkin 3 kanssa sekoitettiin 200 g mesieryttritolia 4 tuntia paineessa 0,03 baria ja 140 °C:ssa, jolloin reaktion aikana reaktioseoksen läpi annettiin poreilla typpeä. Tällöin saatiin 175 g raakatuotetta, joka sisälsi 86 paino-% anhydroerytritolia, kp. 144 °C/2-3 torr.

Esimerkki 9

Esimerkki 2 toistettiin, jolloin kuitenkin reaktio päätettiin vasta 5 tunnin jälkeen. Reaktioseos suodatettiin tavalliseen tapaan, jolloin saatiin 189 g raakatuotetta, joka sisälsi 94 paino-% dianhydrosorbitolia.

Esimerkki 10

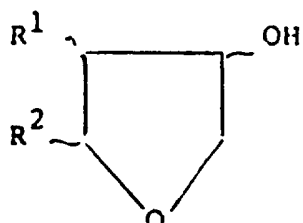
1 litran kolmikaulapulloon pantiin 250 g katalyyttisesti hydrattua vedetöntä, maissin kuorista peräisin olevaa hemiselluloosahydrolysaattia ja 20 g vahvasti hapanta ioninvaihdinta H⁺-muodossa (polystyreenisulfohappogeeliharts, verkoutunutta 2 %:sen DVB:n kanssa) ja sekoitettiin 2 tuntia 130 °C:ssa paineessa 0,03 baria.

Saatu sulate suodatettiin kuumana ioninvaihtimesta, imeytettiin vedellä ja käsiteltiin aktiivihiilellä. Suodattamisen ja väkevöimisen jälkeen saatiin 180 g tuotetta, jonka hydroksyylliluku oli 985. Vertauksen vuoksi lähtöaineen hydroksyylliluku oli 1790.

Vertaileva HPLC-tutkimus osoitti, että raaka-aineessa olevat polyolit (noin 75 % pentitoleja, siitä yli 55 % ksytilolia, sorbitolia, galaktitolia) ovat reagoineet yli 98 %:sesti anhydrojohdannaisiksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 1,4-anhydrotetritolien, 1,4-anhydropentitolien tai 1,4;3,6-dianhydroheksitolien valmistamiseksi, joilla on kaava



(I),

jossa R^1 on hydroksyyli-ryhmä tai toisen oksasyklopentaani-
 renkaan eetterihappiatomi ja R^2 on vetyatomi, hydroksime-
 tyyli-ryhmä tai kaavan $-CH_2-CHOH-$ mukainen kaksiarvoinen
 ryhmä, jolloin viimeksi mainitussa tapauksessa R^1 on eet-
 terihappiatomi ja R^1 ja R^2 yhdessä niiden hiiliatomien kans-
 sa, joihin ne on sidottu muodostavat toisen oksasyklopentaani-
 renkaan, jossa menetelmässä lohkaistaan vettä sokerialko-
 holeista, joissa on 4-6 hiiliatomia, korotetussa lämpötilas-
 sa, vahvasti happaman, heterogeenisen katalyytin läsnäolles-
 sa ja orgaanisten liuottimien poissaollessa, jolloin poiste-
 taan reaktion kuluessa mahdollinen lähtöaineiden mukana tuo-
 tu lisävesi käytännöllisesti katsoen täydellisesti ja reak-
 tion kuluessa muodostuva reaktiovesi ainakin osittain tislautuvasti reaktioseoksesta, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan sulassa reaktiojärjestelmässä - sopivimmin alennetussa paineessa - korkeintaan 160 °C lämpötilassa, että lämpötila valitaan paineen mukaan siten, että ennen reaktion päättymistä tai katalyytin erottamista ei tapahdu käytännöllisesti katsoen lainkaan polyolireaktiotuotteiden tislautuvaa erotusta reaktioseoksesta, ja että katalyyttinä käytetään vahvasti hapanta divinyylibentseenin kanssa verk-
 koutunutta suurihuokos- tai geelikationinvaihtohartsia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinä käytetään divinyylibentseenin kanssa verk-
 koutunutta polystyreenisulfonihappokatio-

ninvaihtohartsia H-muodossa.

3. Jonkin patenttivaatimuksen 1-2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan inertissä kaasukehässä.

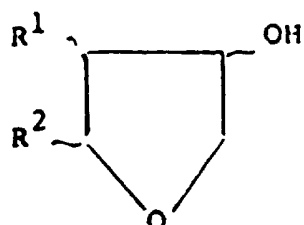
5 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan alennetussa paineessa alueella 0,001-0,5, sopivimmin 0,01-0,2 baria.

10 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötilan annetaan kohota korkeintaan 155 °C:seen ja sopivimmin korkeintaan 145 °C:seen.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään lähtöaineen liuosta tai sulatetta, joka sisältää enintään 50 paino-% lisävetä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av
1,4-anhydrotetritoler, 1,4-anhydropentitoler
eller 1,4-diannhydrohexitoler med formeln



(I),

där R^1 är en hydroxylgrupp eller en annan oxacyklopentan-
rings etersyreatom och R^2 är en väteatom, hydroximetyl-
grupp eller tvåvärdig grupp med formeln $-CH_2-CHOH-$, var-
vid i sistnämnda fall är R^1 en etersyreatom och R^1 och
 R^2 tillsammans med de kolatomer, vartill de är bundna bil-
dar en andra oxacyklopentananring, i vilket förfarande vat-
ten avspjälkes från sockeralkoholer med 4-6 kolatomer vid
förhöjd temperatur, i närvaro av en heterogen katalyt och
i frånvaro av organiska lösningsmedel, varvid under reak-
tionens förlopp avlägsnas praktiskt taget fullständigt
eventuellt med utgångsmaterialen följande extra vatten och
under reaktionens förlopp bildat reaktionsvatten från reak-
tionsblandningen åtminstone delvis genom destillation,
k ä n n e c k n a t därav, att reaktionen utföres i
ett reaktionssystem i smält tillstånd - lämpligast under
nedsatt tryck - vid en temperatur av högst $160^{\circ}C$, att tem-
peraturen väljes enligt trycket så, att före reaktionen slut-
förts eller katalyten avskilts sker praktiskt taget ingen
som helst avskiljning av polyolreaktionsprodukter från reak-
tionsblandningen genom destillation, och att som katalyt an-
vändes ett starkt surt med bivinylobenzen förnätat storpor-
eller gelkatjonbytesharts.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att som katalyt användes ett med bivinylobenzen
förnätat polystyrensulfonylsyrakatjonbytesharts i H-form.

3. Förfarande enligt något av patentkraven 1-2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres i en inert
gasatmosfär.

5 4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres under ned-
satt tryck i området 0,001-0,5, lämpligast 0,01-0,2 bar.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att reaktionstemperaturen tillåtes
att stiga högst till 155°C och lämpligast högst till 145°C.

10 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att en lösning eller en smälta av
ett högst 50 viktprocent extra vatten innehållande utgångs-
material användes.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—