

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-519476**(P2014-519476A)**

(43) 公表日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.

C07C 51/14 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 57/03 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 51/14
C07C 55/14
C07C 51/09
C07C 57/03
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4H006
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2014-502512 (P2014-502512)
(86) (22) 出願日 平成24年3月28日 (2012.3.28)
(85) 翻訳文提出日 平成25年11月26日 (2013.11.26)
(86) 国際出願番号 PCT/SG2012/000107
(87) 国際公開番号 WO2012/134397
(87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012.10.4)
(31) 優先権主張番号 61/468,494
(32) 優先日 平成23年3月28日 (2011.3.28)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 503231882
エージェンシー フォー サイエンス、テ
クノロジー アンド リサーチ
シンガポール、シンガポール 1386
32, ナンバー20-10 コネクシス
, フージヨノポリス ウェイ 1
(74) 代理人 100101454
弁理士 山田 卓二
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葉
(74) 代理人 100106518
弁理士 松谷 道子
(74) 代理人 100156144
弁理士 落合 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二価酸の合成

(57) 【要約】

本発明は、以下の工程を含む、ジカルボン酸の製造方法に関する：(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱してアルケン酸を製造する工程；および(b) アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、該第二触媒システムおよびジカルボン酸を含む反応組成物を製造する工程。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の工程を含む、ジカルボン酸の製造方法：

(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱し、アルケン酸を製造する工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させ、第二触媒システムおよびジカルボン酸を含む反応組成物を製造する工程。

【請求項 2】

工程(a)を実質的に水の非存在下で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

工程(a)におけるラクトンの加熱が、反応蒸留を含み、それによりアルケン酸を含む留出物が提供される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

工程(a)をラクトンの通常の沸点以上の温度で行う、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

第一触媒システムが酸触媒を含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

第一触媒システムが均質な触媒を含む、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

第一触媒システムが不均質の触媒を含む、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

第一触媒システムが、アルミナ、シリカ、ゼオライト、粘土、硫酸、p-トルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸のうち、1つ以上を含む、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

第一触媒システムがアルミナとシリカの混合物を含む、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

アルケン酸が複数の異性体を含む、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

工程(b)を実質的に酸素の非存在下で行う、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

工程(b)を約80～約120の温度で行う、請求項1～11のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

工程(b)を約3bar～約80barの圧力で行う、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

第二触媒システムがパラジウム触媒を含む、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

該パラジウム触媒が、式(I)：

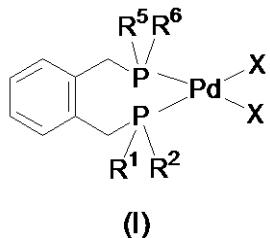
10

20

30

40

【化1】



[式中、

Xは結合基であり、

R¹、R²、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基であるか、または、

R¹とR²および/またはR⁵とR⁶はともに、それらが結合しているP原子と一緒になって環式基を形成する。]

を有する、請求項1~4に記載の方法。

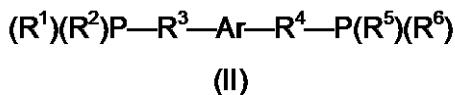
【請求項1~6】

第二触媒が、パラジウム化合物、二座配位ジホスフィンおよび酸を結合させることで製造される、請求項1~15のいずれかに記載の方法。

【請求項1~7】

二座配位ジホスフィンが、式(I)：

【化2】



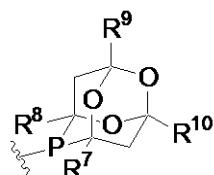
[式中、

Arは置換されてよい芳香族基であり；

R¹およびR²は同一であっても異なっていてもよく、三級アルキルを表しているか、または、

ともにそれらが結合しているP原子と一緒になって式(III)：

【化3】



(III)

[式中、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立して、置換されてよいヒドロカルビル基を表す。]

を有するホスファトリオキサアマンタン基を形成し；

R³およびR⁴はそれぞれ独立して、置換されてよいアルキレン基を表し；そして

R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基を表すか、または

ともにそれらが結合しているP原子と一緒になって、環式基を形成する。]

を有する、請求項1~6に記載の方法。

【請求項1~8】

パラジウム触媒が、酢酸パラジウム、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることで製造される、請求項1~6または1~7に記載の方法。

【請求項1~9】

ラクトンの一部が、工程(a)の後で未反応であり、以下の工程をさらに含む、請求項

1 ~ 1 8 のいずれかに記載の方法 :

(a 1) 一部または実質的に全ての未反応のラクトンをアルケン酸から分離する工程 ; および

(a 2) 工程 (a 1) より分離した未反応のラクトンの一部または実質的に全てを工程 (a) に再利用する工程。

【請求項 2 0】

ラクトンの一部が、工程 (a) の後で未反応であり、工程 (b) の反応組成物が工程 (a) による未反応のラクトンの一部または実質的に全てを含み、以下の工程をさらに含む、請求項 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の方法 :

(b 1) 未反応のラクトンを一部または実質的に全て、ジカルボン酸から分離する工程 ; および

(b 2) 工程 (b 1) より分離した未反応のラクトンを一部または実質的に全て、工程 (a) に再利用する工程。

【請求項 2 1】

工程 (b) の反応組成物が未反応のアルケン酸を含み、以下の工程をさらに含む、請求項 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の方法 :

(b 3) 未反応のアルケン酸の一部または実質的に全てを、ジカルボン酸から分離する工程 ; および

(b 4) 工程 (b 3) より分離した未反応のアルケン酸の一部または実質的に全てを工程 (a) に、および / または工程 (b 3) より、分離した未反応のアルケン酸の一部または実質的に全てを工程 (b) に再利用する工程。

【請求項 2 2】

さらに以下の工程を含む、請求項 1 ~ 2 1 のいずれかに記載の方法 :

(c) 工程 (b) の反応組成物の残りからジカルボン酸を分離し、ジカルボン酸を含む第一の部分および第二触媒システムを含む第二の部分を製造する工程 ; および

(d) 第二触媒システムを含む、かかる第二の部分を工程 (b) に再利用する工程。

【請求項 2 3】

ラクトンが - バレロラクトンであり、したがって、アルケン酸がペンテン酸であり、そしてジカルボン酸がアジピン酸である、請求項 1 ~ 2 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 4】

ペンテン酸が、2 - ペンテン酸、3 - ペンテン酸および4 - ペンテン酸の 1 つ以上を含むか、またはこれら全てを含んでよい、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

レブリン酸の水素化により - バレロラクトンを製造する工程をさらに含む、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

セルロースの酸接触加水分解によりレブリン酸を製造する工程をさらに含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

リグノセルロースを分解することによってセルロースを製造する工程をさらに含む、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

請求項 1 ~ 2 7 のいずれかに記載の方法にしたがって製造されたジカルボン酸。

【請求項 2 9】

約 9 9 % よりも純度が高い、請求項 2 8 に記載のジカルボン酸。

【請求項 3 0】

ジカルボン酸がアジピン酸である、請求項 2 8 または 2 9 に記載のジカルボン酸。

【請求項 3 1】

請求項 3 0 に記載のアジピン酸を、ヘキサメチレンジアミンと共に重合させ、それによりナイロン 6 - 6 を形成する工程を含む、ナイロン 6 - 6 の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ジカルボン酸の合成方法に関する。

【0002】**関連出願**

本出願は米国特許仮出願第61/468,494号より優先権を主張し、その内容は相互引用により本明細書に包含される。

【背景技術】**【0003】**

本明細書を通じて、背景技術に関する議論はいずれも、かかる背景技術が先行技術であること、ならびにかかる背景技術が広く知られていること、または当該分野における一般常識の一部をなすことを認めるものとは決して見なされるべきではない。

【0004】

ジカルボン酸は、ポリマーの製造においてモノマー単位として使用しうる。例えば、アジピン酸はナイロン6-6の製造においてモノマー単位として用いられる。

【0005】

多数の二価酸を製造する既存の方法は、化石原料に依存している。市販のポリマーのうち、ナイロンおよびナイロンモノマーの製造方法には、エネルギーと化学物質を多量に使用することが必要である。化石原料の将来的な利用可能性と環境要因に対する関心により、バイオマスなどの再生可能資源由来の化学物質およびポリマーに著しく関心が持たれるようになった。

【0006】

したがって、二価酸、例えばアジピン酸を再生可能原料から製造する方法を提供することが必要とされている。

【発明の概要】**【0007】**

本発明の第一の局面において、ジカルボン酸を製造する方法であって、以下の工程：
(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱し、アルケン酸を製造する工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させ、かかる第二触媒システムとジカルボン酸を含む反応組成物を製造する工程
を含む、方法を提供する。

【0008】

以下の選択肢は第一の局面と、個々にもしくは任意の適切な組み合わせとして、組み合わせて用いてよい。

【0009】

工程(a)は実質的に水の非存在下で行ってよい。上記の第一の局面による方法は、さらに工程(a)の前に、ラクトンおよび/または第一触媒システムから水を除去する工程を含んでよい。

【0010】

工程(a)におけるラクトンの加熱は、反応蒸留を含んでよく、それによりアルケン酸を含む蒸留物を提供してよい。

【0011】

工程(a)は、ラクトンの通常の沸点以上の温度で行ってよい。工程(a)は、約150～約370の温度で行ってよい。工程(a)は約0.5bar～30barの圧力で行ってよい。工程(a)は、約1barの圧力で行ってよい。

【0012】

第一触媒システムは酸触媒を含んでよい。第一触媒システムは不均質の固体触媒を含んでよい。第一触媒システムは均質な触媒を含んでよい。第一触媒システムはアルミナ、シ

10

20

30

40

50

リカ、ゼオライト、粘土、硫酸、p-トルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸の1つ以上を含んでよい。第一触媒システムは、例えば、アルミナとシリカの混合物を含んでよい。

【0013】

第一触媒システムおよび工程(a)の温度と圧力は、工程(a)における、ラクトンのアルケン酸への変換率が約95%より大きくなるようなものであってよい。

【0014】

工程(a)で製造されるアルケン酸は、複数の異性体を含んでよい。

【0015】

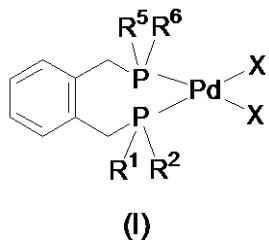
工程(b)は、実質的に酸素の非存在下で行ってよい。工程(b)は約50～約150の温度で行ってよい。工程(b)は約80～約120の温度で行ってよい。工程(b)は、約1bar～約150barの圧力で行ってよい。工程(b)は、約3bar～約80barの圧力で行ってよい。工程(b)は、約5bar～約60barの圧力で行ってよい。

10

【0016】

第二触媒システムはパラジウム触媒を含んでよい。パラジウム触媒は、式(I)：

【化1】



20

[式中、

Xは結合基であり、

R¹、R²、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基であるか、または、

R¹とR²および/またはR⁵とR⁶はともに、それらが結合するP原子と一緒にになって、環式基を形成する。]

30

を有してよい。

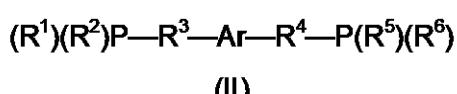
【0017】

工程(b)において、第二触媒システムは、その場で製造されてよい。上記の第一の局面による方法はさらに、パラジウム触媒を製造する工程を含んでよい。パラジウム触媒は、パラジウム化合物と二座配位ジホスフィンと酸を結合させることにより製造しうる。

【0018】

上記式(I)において、Xは該酸より得られてよい。二座配位ジホスフィンは、式(I)：

【化2】



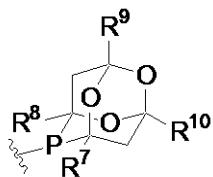
40

[式中、

Arは置換されてよい芳香族基であり；

R¹およびR²は同一か異なっており、三級アルキルを表すか、または、ともにそれらが結合しているP原子と一緒にになって、式(III)

【化3】



(III)

[式中、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立して、置換されてよいヒドロカルビル基を表す。]

10

を有する、ホスファトリオキサアダマンタン基を形成し、

R³およびR⁴はそれぞれ独立して、置換されてよいアルキレン基を表し、そして、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基を表すか、またはともにそれらが結合しているP原子と一緒にになって環式基を形成する。]

を有しうる。

【0019】

式(I)および式(II)において、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、三級アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリルまたはアリールを表してよい。式(I)および式(II)において、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立してtertブチル、アダマンチルもしくはフェニルを表すか、またはともにそれらが結合しているP原子と一緒にになって式(III)のホスファトリオキサアダマンタン基を形成してよい。

20

【0020】

第二触媒がそこから製造される、パラジウム化合物は、カルボン酸パラジウムおよびパラジウム(0)化合物からなる群から選択されてよい。該パラジウム化合物は、酢酸パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)またはアセチルアセトン酸パラジウムであってよい。

【0021】

二座配位ジホスфинは、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンであってよい。

30

【0022】

パラジウム触媒の製造に用いる酸は、約5より小さいpKaを有していてよい(水中、18で測定)。該酸は、スルホン酸、硫酸、亜リン酸およびカルボン酸からなる群から選択されてよい。例えば、該酸は、C₁~C₁₀脂肪酸であってよい。該酸は、メタヌルホン酸、トリフリン酸、トリフルオロ酢酸および酢酸からなる群から選択されうる。該酸は、工程(a)で得られるアルケン酸であってよい。該酸は、パラジウム化合物と比較して、過剰なモル濃度で存在してよい。該酸のパラジウム化合物に対するモル比は、2~10000(すなわち、2:1~10000:1)であってよい。該酸のパラジウム化合物に対するモル比は、5~5000(すなわち、5:1~5000:1)であってよい。該酸のパラジウム化合物に対するモル比は、5~300(すなわち、5:1~300:1)であってよい。

40

【0023】

パラジウム触媒は、酢酸パラジウム、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン、およびメタヌルホン酸を結合させることにより製造しうる。

【0024】

第二触媒システムならびに工程(b)の温度および圧力は、工程(b)におけるアルケン酸のジカルボン酸への変換が約95%を超えるようなものであってよい。

【0025】

工程(b)は溶媒中で行ってよい。該溶媒は、反応組成物の温度を低下させることで、未反応のアルケン酸から、ジカルボン酸を分離しうるようなものであってよい。該溶媒は工程(a)で使用されるラクトンであってよい。

50

【0026】

工程(a)の後、ラクトンの一部は未反応であってよい。この場合、上記第一の局面の方法はさらに、一部または実質的に全ての未反応のラクトンをペンテン酸から分離する、工程(a1)をさらに含みうる。上記第一の局面の方法はさらに、分離した未反応のラクトンを工程(a)に再利用する工程(a2)を含みうる。上記第一の局面の方法はさらに、一部または実質的に全ての未反応のラクトンをアルケン酸から分離する(a1)の工程；および工程(a1)から分離した、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを工程(a)に再利用する工程(a2)を含みうる。

【0027】

工程(b)により製造した反応組成物は、工程(a)より、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを含んでよい。この場合、上記第一の局面の方法は、一部または実質的に全ての未反応のラクトンをジカルボン酸から分離する工程(b1)を含んでよい。上記第一の局面の方法は、分離した未反応のラクトンを工程(a)に再利用する工程(b2)を含んでよい。上記第一の局面の方法は、一部または実質的に全ての未反応のラクトンをジカルボン酸から分離する工程(b1)；および工程(b1)より分離した、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを工程(a)に再利用する工程(b2)を含んでよい。

10

【0028】

工程(b)により製造した反応組成物は、未反応のアルケン酸を含んでよい。この場合、上記第一の局面の方法は、一部または実質的に全ての未反応のアルケン酸をジカルボン酸から分離する工程(b3)を含んでよい。上記第一の局面の方法は、分離した未反応のアルケン酸を工程(a)に再利用する工程(b4)を含んでよい。上記第一の局面の方法は、一部または実質的に全ての未反応のアルケン酸を、ジカルボン酸から分離する工程(b3)および、工程(b3)より分離した一部または実質的に全ての未反応のアルケン酸を工程(a)に再利用するおよび／または工程(b3)より分離した、一部または実質的に全てのアルケン酸を工程(b)に再利用する工程(b4)を含んでよい。

20

【0029】

第一の局面の方法はさらに、反応組成物の残りからジカルボン酸を分離し、ジカルボン酸を含む第一の部分および第二触媒システムを含む第二の部分を製造する工程(c)を含んでよい。第一の部分は、実質的には、第二触媒システムを全く含まない。工程(c)は、ジカルボン酸が結晶化するように、反応組成物の温度を低下させることを含んでよい。上記第一の局面の方法はさらに、第一の部分を洗浄する工程を含んでよい。上記第一の局面の方法はさらに、第二触媒システムを含む、第二の部分を工程(b)に再利用する工程(d)を含んでよい。上記第一の局面の方法は、工程(b)の反応組成物の残りから、ジカルボン酸を分離して、ジカルボン酸を含む第一の部分および第二触媒システムを含む第二の部分を製造する工程(c)；および、第二触媒システムを含む第二の部分を工程(b)に再利用する工程(d)を含んでよい。

30

【0030】

工程(a)で用いるラクトンは、-バレロラクトンであってよく、ここで、アルケン酸はペンテン酸であり、ジカルボン酸はアジピン酸である。ペンテン酸は2-ペンテン酸、3-ペンテン酸および4-ペンテン酸のうち1つ以上または全てを含んでよい。上記第一の局面の方法はさらに、レブリン酸の水素化によって、-バレロラクトンを製造する工程を含んでよい。上記第一の局面の方法はさらに、セルロースの酸接触加水分解によってレブリン酸を製造する工程を含んでよい。上記第一の局面の方法はさらに、リグノセルロースを分解することでセルロースを製造する工程を含んでよい。

40

【0031】

上記第一の局面の方法は、第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱して、アルケン酸を製造する工程(a)および；該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムおよびジカルボン酸を含む、反応組成物を製造する工程(b)を含んでよく、ここで、工程(a)におけるラクトンの加熱は、反応蒸留を含み、それによりアルケン酸を含む留出物を提供する。

50

【0032】

態様の一において、ジカルボン酸の製造方法であって、以下の工程：

(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱して、アルケン酸を製造する工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムとジカルボン酸とを含む反応組成物を、製造する工程を含み、ここで、工程(a)は実質的に水の非存在下で行われる、製造方法を提供する。

【0033】

他の態様において、ジカルボン酸の製造方法であって、以下の工程：

(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱し、アルケン酸を製造する工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムとジカルボン酸とを含む反応組成物を製造する工程を含み、ここで、工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)におけるラクトンの加熱は、反応蒸留を含み、それによりアルケン酸を含む留出物を提供する、製造方法を提供する。

【0034】

他の態様において、ジカルボン酸の製造方法であって、以下の工程：

(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱してアルケン酸を製造する工程であって、該第一触媒システムは酸触媒を含む工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムとジカルボン酸とを含む反応組成物を製造する工程であって、該第二触媒システムはパラジウム触媒を含む工程、を含み、ここで、工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)におけるラクトンの加熱は反応蒸留を含み、それによりアルケン酸を含む留出物を提供する、製造方法を提供する。

【0035】

他の態様において、ジカルボン酸の製造方法であって、以下の工程：

(a) 第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱して、アルケン酸を製造する工程であって、該第一触媒システムは酸触媒を含む工程；および

(b) 該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムおよびジカルボン酸を含む反応組成物を製造する工程であって、該第二触媒システムはパラジウム触媒を含む工程を含み、ここで、

工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)におけるラクトンの加熱は、反応蒸留を含み、それによってアルケン酸を含む留出物を提供し、

該パラジウム触媒は、酢酸パラジウム、1，2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタヌスルホン酸を結合させることで製造する、製造方法を提供する。

【0036】

他の態様において、アジピン酸の製造方法であって、以下の工程：

(a) 第一触媒システムの存在下で - バレロラクトンを加熱して、ペンテン酸を製造する工程であって、かかる第一触媒システムは酸触媒を含む工程；および

(b) 該ペンテン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムとアジピン酸とを含む反応組成物を製造する工程であって、かかる第二触媒システムはパラジウム触媒を含む工程を含み、ここで、

工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)における - バレロラクトンの加熱は反応蒸留を含み、それによりペンテン酸を含む留出物を提供し、ここで、

10

20

30

40

50

該パラジウム触媒は、酢酸パラジウム、1，2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることで製造する、
製造方法を提供する。

【0037】

他の態様において、アジピン酸の製造方法であって、以下の工程：
(a) 第一触媒システムの存在下で - バレロラクトンを加熱して、ペンテン酸を製造する工程であって、かかる第一触媒システムはアルミナとシリカの混合物を含む工程；および
(b) ペンテン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと反応させて第二触媒システムとアジピン酸を含む反応組成物を製造する工程であって、かかる第二触媒システムはパラジウム触媒を含む工程
を含み、ここで、

工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)における - バレロラクトンの加熱は、反応蒸留を含み、それによりペンテン酸を含む留出物を提供し、ここで

該パラジウム触媒は、酢酸パラジウム、1，2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることで製造する、
製造方法を提供する。

【0038】

他の態様において、アジピン酸の製造方法であって、以下の工程：
(a) 第一触媒システムの存在下で、 - バレロラクトンを約1～40barの圧力にて、
200～350に加熱してペンテン酸を製造する工程であって、かかる第一触媒システムは、アルミナとシリカとの混合物を含む工程；および
(b) 80～120の温度および1～80barの圧力で、該ペンテン酸を、一酸化炭素、
水および第二触媒システムと接触させて、第二触媒システムとアジピン酸とを含む反応組成物を製造する工程であって、かかる第二触媒システムはパラジウム触媒を含む工程を含み、ここで、

工程(a)は実質的に水の非存在下で行い、工程(a)における - バレロラクトンの加熱は反応蒸留を含み、それによりペンテン酸を含む留出物を提供し、ここで、

該パラジウム触媒は酢酸パラジウム、1，2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることで製造する、
製造方法を提供する。

【0039】

他の態様において、アジピン酸の製造方法であって、以下の工程：
(a) 第一触媒システムとしての、アルミナとシリカの混合物の存在下で、200～350の温度および約1barの圧力にて、実質的に水の非存在下で1～3時間、 - バレロラクトンを還流して、ペンテン酸を含む組成物を製造する工程；
(a') 工程(a)による組成物を蒸留して、ペンテン酸を含む留出物を製造する工程；
(b) 該留出物を脱気し、脱気した留出物を脱気した非イオン水および脱気した溶媒(例えば、ジグリム)と組み合わせる工程；
(b') 酢酸パラジウム、1，2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させ、第二触媒システムを形成する工程；
(b'') 第二触媒システムを、アルゴンガス流下で、留出物、水および溶媒を組み合わせたものに添加し、一酸化炭素でフラッシュする工程；
(b''') 80～120の温度および、1～80barの一酸化炭素圧で2～10時間加熱し、第二触媒システムおよびアジピン酸を含む反応組成物を製造する工程
を含む製造方法を提供する。

【0040】

本発明の第二の局面によって、上記第一の局面の方法にしたがって製造したジカルボン酸を提供する。該ジカルボン酸は、約99%より高い純度を有しうる。該ジカルボン酸は、アジピン酸でありうる。

【0041】

本発明の第三の局面によって、ナイロン6-6の製造方法であって、上記第三の局面にしたがって製造したアジピン酸を、ヘキサメチレンジアミンと共に重合させ、それによりナイロン6-6を形成する工程を含む、方法を提供する。

【0042】

本発明の態様は、以下の図のように描写しうるが、これは例示のためのものにすぎない。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の、二価酸の製造方法の一態様の模式図。

10

【発明を実施するための形態】

【0044】

本明細書中では、ジカルボン酸をラクトンから製造する方法を開示する。本発明のジカルボン酸の製造方法は、一般的に、第一触媒システムの存在下でラクトンを加熱し、アルケン酸を製造する工程(a)を含む。続く工程(b)において、該アルケン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムと接触させ、第二触媒システムとジカルボン酸とを含む、反応組成物を製造する。

【0045】

態様において、本発明は、-バレロラクトンからアジピン酸、ナイロン6-6モノマーを製造する方法を含有する。-バレロラクトンは、いわゆる、バイオベースのプラットホーム分子である、レブリン酸を水素化することにより得ることができる。一方、レブリン酸は、セルロースもしくはC₆糖の酸接触分解により簡単に得られる。したがって、本発明の製造方法は、再生可能な原料からアジピン酸を製造する方法を提供する。

20

【0046】

本明細書で、量に関して、例えば「実質的に非存在下で」、もしくは類似の句で用いる、用語「実質的に」は、言及した量が、本発明を行うのに有意に影響を与えない程度に十分に低いことを意味する。

【0047】

本明細書で使用する句「実質的に水の非存在下で」は、例え水の濃度が減少しても、アルケン酸の収量が、約10%よりも多く、もしくは約1%よりも多くは増加しない程度に、水の濃度が十分低いことを意味しうる。かかる濃度は、ラクトン1モルあたり、水約0.1、0.09、0.08、0.07、0.06、0.05、0.04、0.03、0.02もしくは0.01モルよりも低い濃度であってよい。この句は、さらに、または、あるいは水の添加が全くないことを示しうる。

30

【0048】

本明細書で使用する句「実質的に酸素の非存在下で」は、酸素の濃度が、一酸化炭素1モルあたり酸素約0.1モルよりも低いことを意味しうる。かかる濃度は、一酸化炭素1モルあたり、酸素約0.09、0.08、0.07、0.06、0.05、0.04、0.03、0.02、0.01、0.009、0.008、0.007、0.006、0.005、0.003、0.002、0.001、0.0005、0.0001、0.00001、0.000005および0.00001モルより低い濃度であってよい。

40

【0049】

本明細書で使用する句「実質的に第二触媒システムを全く含まない」は、第二触媒システムの濃度が、第一の部分の約1wt%より低いことを意味しうる。かかる濃度は、第一の部分の約0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.3、0.2、0.1、0.05、0.01、0.005および0.0001wt%より低くてよい。

【0050】

工程(a)：ラクトンのアルケン酸への変換

本発明の方法の工程(a)において、ペンテン酸異性体の混合物は、酸触媒の存在下で-バレロラクトンを加熱して、ラクトンとアルケン酸の間の平衡をアルケン酸の形成に

50

向かわせることによって、高い選択性で得ることができる。

【0051】

工程(a)におけるラクトンの加熱は、還流、非還流加熱、蒸留またはこれらのうちのいずれか2つ以上の組み合わせを含みうる。かかる加熱は、アルケン酸を含む留出物を製造するための反応蒸留を含んでよい。かかる反応蒸留は、酸触媒の存在下で-バレロラクトンを還流し、その後、蒸留して、アルケン酸を含む留出物を製造することを含みうる。該蒸留もしくは反応蒸留は、精製工程を表しうる。

【0052】

工程(a)で用いるラクトンは、適切な任意のラクトンであってよい。かかるラクトンの炭素原子数は、任意の適当なものであってよい。例えば、該ラクトンは、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトンまたはカプロラクトンであってよい。該ラクトンは、任意の適当な大きさのヘテロ環を有していてよい。かかるラクトンは、例えば、-ラクトン、-ラクトン、-ラクトンまたは-ラクトンであってよい。例えばかかるラクトンは、-ラクトンプロピオラクトン、-バレロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトンまたは-カプロラクトンであってよい。本発明の方法はさらに、工程(a)の前にラクトンを製造する工程を含んでよい。

10

【0053】

工程(a)で製造されるアルケン酸は、使用するラクトンによって決定される。例えば、ラクトンが-バレロラクトンの場合、工程(a)で製造されるアルケン酸はペンテン酸である。

20

【0054】

工程(a)で製造されるアルケン酸は、1つもしくは複数の異性体を含んでよい。例えば、工程(a)で製造されるアルケン酸がペンテン酸を含む場合、該アルケン酸は、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸および4-ペンテン酸のうち1つ以上を含んでよい。該アルケン酸は、2-ペンテン酸と3-ペンテン酸、2-ペンテン酸と4-ペンテン酸、3-ペンテン酸と4-ペンテン酸または2-ペンテン酸、3-ペンテン酸および4-ペンテン酸を含んでよい。アルケン酸が2-ペンテン酸を含む場合、該2-ペンテン酸はc i s - 2-ペンテン酸およびt r a n s - 2-ペンテン酸のうちの1つもしくは両方を含んでよい。アルケン酸が3-ペンテン酸を含む場合、該3-ペンテン酸は、c i s - 3-ペンテン酸およびt r a n s - 3-ペンテン酸のうち1つもしくは両方を含んでよい。

30

【0055】

第一触媒システムは、ラクトンの不飽和カルボン酸への変換を触媒することができる、任意の適当な触媒システムであってよい。かかる第一触媒システムは、酸触媒を含みうる。第一触媒システムは、均質のまたは不均質の固体触媒であってよい。かかる均質の酸触媒は、アルミナ、シリカ、ゼオライト(例えば、Xゼオライト、ZSM-5、HZSM-5およびモルデナイト)、粘土(例えば、モンモリロナイト)、硫酸、p-トルエンスルホン酸またはメタンスルホン酸からなる群のうちの1つ以上を含んでよい。第一触媒システムは、例えば、以下の混合物のいずれかを含んでよい：アルミナとシリカ、アルミナとゼオライト、アルミナと粘土、アルミナと硫酸、アルミナとp-トルエンスルホン酸、アルミナとメタンスルホン酸、シリカとゼオライト、シリカと粘土、シリカと硫酸、シリカとp-トルエンスルホン酸、シリカとメタンスルホン酸、ゼオライトと粘土、ゼオライトと硫酸、ゼオライトとp-トルエンスルホン酸、ゼオライトとメタンスルホン酸、粘土と硫酸、粘土とp-トルエンスルホン酸、粘土とメタンスルホン酸、硫酸とp-トルエンスルホン酸、硫酸とメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸、2つ以上のゼオライト類、2つ以上の粘土類、またはこれらの任意の組み合わせ。

40

【0056】

工程(a)は、実質的に水の非存在下で行われうる。この場合、本発明の方法は、工程(a)の前に、ラクトンから、および/または第一触媒システムから、水を取り除く工程を含みうる。本発明の方法は、工程(a)よりも前に、該工程で使用するいずれの器具からも、水を取り除く工程を含みうる。

50

【0057】

工程(a)は、任意の適切な温度で行ってよい。工程(a)は、通常のラクトンの沸点以上の温度で行われてよいか、または工程(a)を行う圧力下における、ラクトンの沸点以上の温度で行われてよい。工程(a)は、約150～400の温度で行ってよい。

例えば、工程(a)は、以下の温度で行ってよい；約150～約160、170、

180、190、200、210、220、230、240、250、

260、270、280、290、300、310、320、330、

340、350、360、370、380、390もしくは400；約1

60～約170、180、190、200、210、220、230、

240、250、260、270、280、290、300、310、

320、330、340、350、360、370、380、390も

しくは400；約170～約180、190、200、210、220、

230、240、250、260、270、280、290、300、

310、320、330、340、350、360、370、380、

390もしくは400；約180～約190、200、210、220、

230、240、250、260、270、280、290、300、

310、320、330、340、350、360、370、380、

390もしくは400；約190～約200、210、220、230、

240、250、260、270、280、290、300、310、

320、330、340、350、360、370、380、390も

しくは400；約200～約210、220、230、240、250、

260、270、280、290、300、310、320、330、

340、350、360、370、380、390もしくは400；約2

10～約220、230、240、250、260、270、280、

290、300、310、320、330、340、350、360、

370、380、390もしくは400；約210～約220、230、

240、250、260、270、280、290、300、310、

320、330、340、350、360、370、380、390も

しくは400；約220～約230、240、250、260、270、

280、290、300、310、320、330、340、350、

360、370、380、390もしくは400；約230～約240、

250、260、270、280、290、300、310、320、

330、340、350、360、370、380、390もしくは40

0；約240～約250、260、270、280、290、300、

310、320、330、340、350、360、370、380、

390もしくは400；約250～約260、270、280、

290、300、310、320、330、340、350、360、

370、380もしくは400；約260～約270、280、

290、300、310、320、330、340、350、360、

380、390もしくは400；約270～約280、290、

300、310、320、330、340、350、360、370、

380、390もしくは400；約270～約280、290、

300、310、320、330、340、350、360、370、

390もしくは400；約280～約290、300、310、

320、330、340、350、360、370、380、390も

しくは400；約290～約300、310、320、330、

340、350、360、370、380、390もしくは400；約3

0～約310、320、330、340、350、360、370、

390もしくは400；約320～約330、340、350、

360、370、380、390もしくは400；約330～約340、

350、360、370、380、390もしくは400；約330～約3

40～約350、360、370、380、390もしくは400；約3

10

20

30

40

50

4 0 ~ 約 3 5 0 、 3 6 0 、 3 7 0 、 3 8 0 、 3 9 0 もしくは 4 0 0 ; 約 3
 5 0 ~ 約 3 6 0 、 3 7 0 、 3 8 0 、 3 9 0 もしくは 4 0 0 ; 約 3 6 0 ~ 約
 3 7 0 、 3 8 0 、 3 9 0 もしくは 4 0 0 ; 約 3 7 0 ~ 約 3 8 0 、 3 9 0 も
 しくは 4 0 0 ; 約 3 8 0 ~ 約 3 9 0 もしくは 4 0 0 ; または、 約 3 9 0 ~ 約 4
 0 0 。 工程 (a) は、 約 1 5 0 、 1 5 5 、 1 6 0 、 1 6 5 、 1 7 0 、 1 7 5
 、 1 8 0 、 1 8 5 、 1 9 0 、 1 9 5 、 2 0 0 、 2 0 5 、 2 1 0 、 2 1 5
 、 2 2 0 、 2 2 5 、 2 3 0 、 2 3 5 、 2 4 0 、 2 4 5 、 2 5 0 、 2 5 5
 、 2 6 0 、 2 6 5 、 2 7 0 、 2 7 5 、 2 8 0 、 2 8 5 、 2 9 0 、 2 9 5
 、 3 0 0 、 3 0 5 、 3 1 0 、 3 1 5 、 3 2 0 、 3 2 5 、 3 3 0 、 3 3 5
 、 3 4 0 、 3 4 5 、 3 5 0 、 3 5 5 、 3 6 0 、 3 6 5 、 3 7 0 、 3 7 5
 、 3 8 0 、 3 8 5 、 3 9 0 、 3 9 5 または 4 0 0 の温度で行ってよい。 10

【 0 0 5 8 】

工程 (a) は任意の適切な圧力で行ってよい。工程 (a) は、 約 0.5 bar ~ 約 3 0 bar の圧力で行ってよい。工程 (a) は、 以下の圧力で行ってよい： 約 0.5 bar ~ 約 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 1 bar ~ 約 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 2 bar ~ 約 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 3 bar ~ 約 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 4 bar ~ 約 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 5 bar ~ 約 6 、 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 6 bar ~ 約 7 、 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 7 bar ~ 約 8 、 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 8 bar ~ 約 9 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 9 bar ~ 約 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 1 0 bar ~ 約 1 5 、 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 1 5 bar ~ 約 2 0 、 2 5 もしくは 3 0 bar 、 約 2 0 bar ~ 約 2 5 もしくは 3 0 bar または 約 2 5 bar ~ 約 3 0 bar 。 工程 (a) は 約 0.5 、 0.7 5 、 1 、 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 3.5 、 4 、 4.5 、 5 、 5.5 、 6 、 6.5 、 7 、 7.5 、 8 、 8.5 、 9 、 9.5 、 1 0 、 1 0.5 、 1 1 、 1 1.5 、 1 2 、 1 2.5 、 1 3 、 1 3.5 、 1 4 、 1 4.5 、 1 5 、 1 5.5 、 1 6 、 1 6.5 、 1 7 、 1 7.5 、 1 8 、 1 8.5 、 1 9 、 1 9.5 、 2 0 、 2 0.5 、 2 1 、 2 1.5 、 2 2 、 2 2.5 、 2 3 、 2 3.5 、 2 4 、 2 4.5 、 2 5 、 2 5.5 、 2 6 、 2 6.5 、 2 7 、 2 7.5 、 2 8 、 2 8.5 、 2 9 、 2 9.5 または 3 0 bar の圧力で行ってよい。工程 (a) は 約 1 bar の圧力で行ってよい。 20

【 0 0 5 9 】

第一触媒システムならびに工程 (a) の温度および圧力は、 ラクトンのアルケン酸への変換 % を決定するのに寄与する。第一触媒システムならびに工程 (a) の温度および圧力は、 工程 (a) におけるラクトンのアルケン酸への変換が 1 0 % 、 2 0 % 、 3 0 % 、 4 0 % 、 5 0 % 、 6 0 % 、 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 2 0 % ~ 約 3 0 % 、 4 0 % 、 5 0 % 、 6 0 % 、 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 3 0 % ~ 約 4 0 % 、 5 0 % 、 6 0 % 、 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 4 0 % ~ 約 5 0 % 、 6 0 % 、 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 5 0 % ~ 約 6 0 % 、 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 6 0 % ~ 約 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 7 0 % 、 7 5 % 、 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 8 0 % 、 8 5 % 、 9 0 % 、 9 1 % 、 9 2 % 、 9 3 % 、 9 4 % 、 9 5 % 、 9 6 % 、 9 7 % 、 9 8 % 、 9 9 % もしくは 1 0 0 % 、 約 9 0 % 、 9 5 % 、 1 0 0 % 、 1 0 5 % 、 1 1 0 % 、 1 1 5 % 、 1 2 0 % 、 1 2 5 % 、 1 3 0 % 、 1 3 5 % 、 1 4 0 % 、 1 4 5 % 、 1 5 0 % 、 1 5 5 % 、 1 6 0 % 、 1 6 5 % 、 1 7 0 % 、 1 7 5 % 、 1 8 0 % 、 1 8 5 % 、 1 9 0 % 、 1 9 5 % 、 2 0 0 % 、 2 0 5 % 、 2 1 0 % 、 2 1 5 % 、 2 2 0 % 、 2 2 5 % 、 2 3 0 % 、 2 3 5 % 、 2 4 0 % 、 2 4 5 % 、 2 5 0 % 、 2 5 5 % 、 2 6 0 % 、 2 6 5 % 、 2 7 0 % 、 2 7 5 % 、 2 8 0 % 、 2 8 5 % 、 2 9 0 % 、 2 9 5 % 、 3 0 0 % 、 3 0 5 % 、 3 1 0 % 、 3 1 5 % 、 3 2 0 % 、 3 2 5 % 、 3 3 0 % 、 3 3 5 % 、 3 4 0 % 、 3 4 5 % 、 3 5 0 % 、 3 5 5 % 、 3 6 0 % 、 3 6 5 % 、 3 7 0 % 、 3 7 5 % 、 3 8 0 % 、 3 8 5 % 、 3 9 0 % 、 3 9 5 % または 4 0 0 % の温度で行ってよい。 30

1%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約70%～約75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約75%～約80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約80%～約85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約85%～約90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約90%～約91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約91%～約92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約94%～約95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約95%～約96%、97%、98%、99%もしくは100%、約96%～約97%、98%、99%もしくは100%、約97%～約98%、99%もしくは100%、約98%～約99%、99%もしくは100%、または約99%～約100%。第一触媒システムならびに工程(a)の温度および圧力は、工程(a)におけるラクトンのアルケン酸への変換が、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約95%～約96%、97%、98%、99%もしくは100%、約96%～約97%、98%、99%もしくは100%、約97%～約98%、99%もしくは100%、約98%～約99%もしくは100%、または約99%～約100%。第一触媒システムならびに工程(a)の温度および圧力は、工程(a)におけるラクトンのアルケン酸への変換が、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約95%～約96%、97%、98%、99%もしくは100%、約96%～約97%、98%、99%もしくは100%、約97%～約98%、99%もしくは100%、約98%～約99%もしくは100%、または約99%～約100%。
10
100%、99.1%、99.2%、99.3%、99.4%、99.5%、99.6%、99.7%、99.8%、99.9%または100%であるようなものであってよい。

【0060】

工程(a)におけるラクトンのアルケン酸への変換が100%より低い場合、工程(a)はアルケン酸および未反応のラクトンの反応組成物を製造しうる。この場合、本発明の方法はさらに、工程(a)に続いて、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを、工程(a)で製造したペンテン酸から分離する工程(a1)を含んでよい。工程(a1)における未反応のラクトンの分離は、任意の適切な方法で達成してよい。例えば、工程(a1)におけるかかる分離は、フラッシングユニット、通常の蒸留ユニット、真空蒸留ユニット、クロマトグラフィーまたは結晶化によって達成してよい。

【0061】

本発明の方法が工程(a1)を含む場合、かかる方法は、さらに工程(a1)の次に、分離した未反応のラクトンを工程(a)に再利用する工程(a2)を含んでよい。

【0062】

工程(b)：アルケン酸の二価酸への変換

本発明の方法の工程(b)において、製造されるジカルボンは、用いるアルケン酸および、したがって、工程(a)で用いるラクトンによって決定される。例えば、工程(a)で用いるラクトンが-バレロラクトンである場合、工程(a)で製造されるアルケン酸はペンテン酸であり、工程(b)で製造されるジカルボン酸はアジピン酸である。

【0063】

工程(b)は第二触媒システムをその場で製造することを含んでよい。この場合、工程(b)は触媒前駆体を組み合わせることを含んでよい。本発明の方法は、パラジウム触媒を製造する、さらなる工程を含んでよい。この場合、かかるさらなる工程は触媒前駆体を組み合わせることを含んでよい。

【0064】

第二触媒システムは、任意の適切な触媒システムであってよい。かかる第二触媒システムは、周期表の第9族または第10族の元素に基づく触媒を含んでよい。例えば、第二触媒システムはパラジウム触媒、プラチナ触媒、ニッケル触媒、イリジウム触媒またはロジウム触媒を含んでよい。第二触媒システムはパラジウム触媒を含んでよい。第二触媒システムは、式(I)：

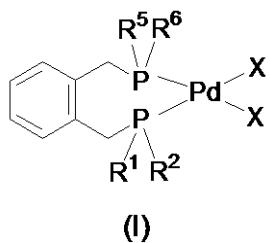
10

20

30

40

【化4】



[式中、

Xは結合基であり、

R¹、R²、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基であってよいか、または、

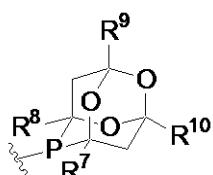
R¹とR²および/またはR⁵とR⁶はともに、それらが結合しているP原子と一緒になって環式基を形成してよい。]

で表されるパラジウム触媒を含んでよい。

【0065】

式(I)において、R¹、R²、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して三級アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリールまたはヘテロアリールを表していてよい。R¹、R²、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立してtertブチル、アダマンチルもしくはフェニルを表しているか、またはともにそれらが結合しているP原子と一緒になって、式(III)：

【化5】



(III)

[式中、

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立して、置換されてよいヒドロカルビル基を表していてよい。]

のホスファトリオキサアダマンタン基を形成してよい。

【0066】

式(III)において、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、例えば、それぞれ独立して、置換されてよいアルキル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表していてよい。例えば、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立して、置換されてよいC₁～C₆-アルキル、C₁～C₆-ハロアルキル、C₆～C₁₀-アリール、C₄～C₈-ヘテロアリール、C₄～C₁₀-シクロアルキルまたはC₄～C₈-ヘテロシクリルを表していてよい。該ハロアルキルは、F、ClおよびBrからなる群から選択される1以上のハロゲン原子を含んでよい。例えば、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立してCF₃を表していてよい。該ヘテロアリールおよびヘテロシクリルは、N、SまたはO原子を含んでよい。

【0067】

本発明の方法は、式(I)のパラジウム触媒を、パラジウム化合物、二座配位ジホスフィンおよび酸を結合させることで製造する工程を含んでよい。この工程はその場でもしくは別々に行われてよい。工程(b)は、式(I)のパラジウム触媒をパラジウム化合物、二座配位ジホスフィンと酸を結合させることで製造することを含んでよい。

【0068】

式(I)のXは、パラジウム触媒を製造するのに用いた酸から得られてよい。

10

20

30

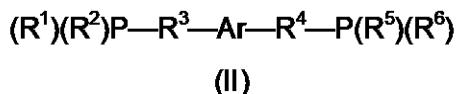
40

50

【0069】

パラジウム触媒を製造するのに用いる該二座配位ジホスフィンは、適當な二座配位ジホスフィンであればよい。かかる二座配位ジホスフィンは、式(II)：

【化6】

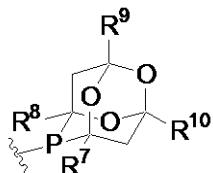


[式中、

A_r は置換されてよい芳香族基であり；

R^1 および R^2 は、同一であっても異なっていてもよく、三級アルキルを表しているか、またはともにそれらが結合している P 原子と一緒にになって式(III)：

【化7】



(III)

[式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して置換されてよいヒドロカルビル基を表していてよい。] を形成してよく；

R^3 および R^4 はそれぞれ独立して、置換されてよいアルキレン基を表し；そして R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、置換されてよい有機基を表すか、またはともにそれらが結合している P 原子と一緒にになって環式基を形成する。] を有してよい。

【0070】

式(II)において、 R^3 および R^4 は A_r のオルト位を占めてよい。

【0071】

式(II)において、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、三級アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリルまたはアリールを表してよい。 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して *t e r t* ブチル、アダマンチルもしくはフェニルを表してよいか、またはともにそれらが結合している P 原子と一緒にになって、式(III)のホスファトリオキサアダマンタン基を形成してよい。該二座配位ジホスフィンは、例えば、1,2-ビス[ジ(*t*-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンであってよい。

【0072】

パラジウム触媒を製造するのに用いるパラジウム化合物は、任意の適切なパラジウム化合物であってよい。該パラジウム化合物は、パラジウム(iii)化合物(例えば、カルボン酸パラジウム)およびパラジウム(0)化合物からなる群より選択されてよい。該パラジウム化合物は、酢酸パラジウム、トシリ酸パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)またはアセチルアセトン酸パラジウムでありうる。

【0073】

第二触媒システムは、酢酸パラジウム、1,2-ビス[ジ(*t*-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸から得られるパラジウム触媒を含んでよい(スキーム1)。

10

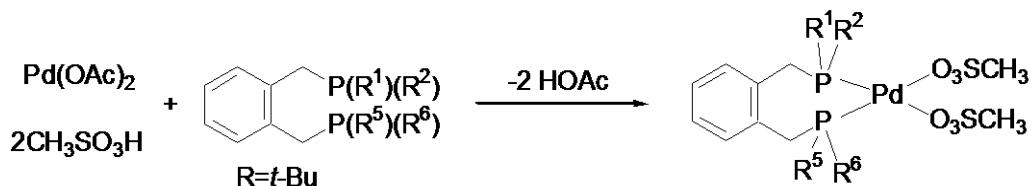
20

30

40

【化 8】

スキーム 1:



【 0 0 7 4 】

該パラジウム触媒は、酢酸パラジウム、1,2-ビス[ジ(t - プチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることで、その場で製造してよい。本発明の方法は、酢酸パラジウム、1,2-ビス[ジ(t - プチル)ホスフィノメチル]ベンゼンおよびメタンスルホン酸を結合させることでパラジウム触媒を製造する、さらなる工程を含んでよい。

【 0 0 7 5 】

パラジウム触媒を製造するのに用いる酸は、任意の適當な pK_a を有する、任意の適當酸であつてよい。該酸は、一塩基酸または多塩基酸であつてよい。該酸は、約 5、4、3、2、1、0、-1、-2、-5、-10 または -15 より小さい pK_a (18、水中で測定) を有しうる。該酸は、以下の pK_a (18、水中で測定) を有していてよい：約 5～約 4、3、2、1、0、-1、-2、-5、-10 もしくは -15、約 4～約 3、2、1、0、-1、-2、-5、-10 もしくは -15、約 3～約 2、1、0、-1、-2、-5、-10 もしくは -15、約 1～約 0、-1、-2、-5、-10 もしくは -15、約 0～約 -1、-2、-5、-10 もしくは -15、約 -1～-2、-5、-10 もしくは -15、約 -2～約 -5、-10 もしくは -15、約 -5～約 -10 もしくは -15、または約 -10～-15。該酸は、約 5、4、3、2、1、0、-1、-2、-5、-10 または -15 の pK_a (18、水中で測定) を有していてよい。該酸は、スルホン酸、硫酸、亜リン酸およびカルボン酸からなる群より選択されてよい。該酸は、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪酸であつてよい。該酸は、メタンスルホン酸、トリフリン酸、トリフルオロアセチル酸および酢酸からなる群より選択されてよい。該酸は、本発明の方法の工程 (a) において製造されるアルケン酸であつてよい。

【 0 0 7 6 】

パラジウム触媒を製造するのに用いる酸は、パラジウム化合物および二座配位ジホスフインに対して、適切な任意の濃度で存在してよい。該酸は、パラジウム化合物に対して過剰のモル濃度（すなわち、該酸：パラジウム化合物のモル比が1:1より大きい）で存在してよい。該酸のパラジウム化合物に対するモル比は、約1（すなわち、1:1）、1.5、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000または10000より大きくてよい。該酸のパラジウム化合物に対するモル比は以下であつてよい：約1～約1.5、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000もしくは10000、約1.5～約2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000もしくは10000、約2～約3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000もしくは10000、約3～約4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000もしくは10000、約4～約5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、750、1000、5000もしくは10000。

【 0 0 7 7 】

工程 (b) は、実質的に酸素の非存在下で行ってよい。この場合、本発明の方法は、工程 (b) の前に水と第二触媒システムから酸素を除去する工程を含みうる。本発明の方法は、工程 (b) の前に、該工程で使用するいずれの器具からも酸素を除去する工程を含みうる。かかる酸素を除去する工程は、酸素を除去する、任意の適切な手段を含んでよい。例えば、かかる工程は、不活性ガスのバージ、1回以上の凍結 - 脱気 - 融解サイクルまたは酸素スカベンジャーの使用を含んでよい。工程 (b) は不活性雰囲気下で行ってよい。例えば、工程 (b) はアルゴン雰囲気下で行ってよい。

【 0 0 7 8 】

工程(b)は、任意の適切な温度で行ってよい。工程(b)は約 30 ~ 150 の温度で行ってよい。例えば、工程(b)は以下の温度で行ってよい：約 30 ~ 約 40 、 50 、 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 もしくは 150 、約 40 ~ 約 50 、 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 もしくは 150 、約 50 ~ 約 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 もしくは 150 、約 60 ~ 約 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、

130、140 もしくは150、約70～約80、90、100、110
 、120、130、140 もしくは150、約80～約90、100、
 110、120、130、140 もしくは150、約90～約100、1
 10、120、130、140 もしくは150、約100～約110、1
 20、130、140 もしくは150、約110～約120、130、1
 40 もしくは150、約120～約130、140 もしくは150、約13
 0～約140 もしくは150、または約140～約150。工程(b)は約3
 0、35、40、45、50、55、60、65、70、75、8
 0、85、90、95、100、105、110、115、120、
 125、130、135、140、145 または150 の温度で行ってよい 10
 。
 【0079】

工程(b)は任意の適切な圧力で行ってよい。工程(b)は、約1bar～約150barの
 圧力で行ってよい。例えば、工程(b)は以下の圧力で行ってよい：約1bar～約2、3
 、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、12
 0、130、140 もしくは150bar、約2bar～約3、5、10、20、30、40、
 50、60、70、80、90、100、110、120、130、140 もしくは15
 0bar、約3bar～約5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、10
 0、110、120、130、140 もしくは150bar、約5bar～約10、20、30
 、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140 もし
 くは150bar、約10bar～約20、30、40、50、60、70、80、90、10
 0、110、120、130、140 もしくは150bar、約20bar～約30、40、5
 0、60、70、80、90、100、110、120、130、140 もしくは150
 bar、約30bar～約40、50、60、70、80、90、100、110、120、1
 30、140 もしくは150bar、約40bar～約50、60、70、80、90、100
 、110、120、130、140 もしくは150bar、約50bar～約60、70、80
 、90、100、110、120、130、140 もしくは150bar、約60bar～約7
 0、80、90、100、110、120、130、140 もしくは150bar、約80b
 ar～約90、100、110、120、130、140 もしくは150bar、約90bar～
 約100、110、120、130、140 もしくは150bar、約100bar～約110
 、120、130、140 もしくは150bar、約110bar～約120、130、140
 もしくは150bar、約120bar～約130、140 もしくは150bar、約130bar～
 約140 もしくは150bar、または約140bar～約150bar。工程(b)は、約1、
 2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、
 50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、11
 0、115、120、125、130、135、140、145 または150barの圧力
 で行ってよい。 20
 30
 40
 50

【0080】

第二触媒システムならびに工程(b)の温度および圧力は、アルケン酸のジカルボン酸
 への変換%を決定するのに寄与する。第二触媒システム、工程(b)の温度および工程(b)
 の圧力は、工程(b)におけるアルケン酸のジカルボン酸への変換が10%、20%
 、30%、40%、50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、91%
 、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%または99.5%
 より大きくなるようなものであってよい。第二触媒システム、工程(b)の温度および工程(b)
 の圧力は、工程(b)におけるアルケン酸のジカルボン酸への変換が以下のように
 なるものであってよい：約10%～約20%、30%、40%、50%、60%、70
 %、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96
 %、97%、98%、99% もしくは100%、約20%～約30%、40%、50%、
 60%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、
 95%、96%、97%、98%、99% もしくは100%、約30%～約40%、50
 50

%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約40%～約50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約50%～約60%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約70%～約75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約75%～約80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約80%～約85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約85%～約90%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約90%～約91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約91%～約92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約92%～約93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約93%～約94%、95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約94%～約95%、96%、97%、98%、99%もしくは100%、約95%～約96%、97%、98%、99%もしくは100%、約96%～約97%、98%、99%もしくは100%、約97%～約98%、99%もしくは100%、約98%～約99%もしくは100%、または約99%～約100%。第二触媒システム、工程(b)の温度および工程(b)の圧力は、工程(b)におけるアルケン酸のジカルボン酸への変換が、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.1%、99.2%、99.3%、99.4%、99.5%、99.6%、99.7%、99.8%、99.9%または100%になるようなものであつてよい。

【0081】

工程(a)がアルケン酸および未反応のラクトンの反応組成物を製造する場合、工程(b)で製造される反応組成物は、工程(a)からの未反応のラクトンを一部または実質的に全て含みうる。この場合、本発明の方法はさらに、工程(b)の次に、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを、該組成物中に存在するジカルボン酸から分離する工程(b1)を含みうる。工程(b1)はまた、一部または実質的に全ての未反応のラクトンを、第二触媒システムおよび/または該反応組成物中に存在する他の任意の組成物、例えば未反応のアルケン酸から分離することを含みうる。工程(b1)における、未反応のラクトンの分離は、任意の適切な方法によって達成されてよい。例えば工程(b1)における分離は、フラッシングユニット、通常の蒸留ユニットまたは真空蒸留ユニットを用いて達成されてよい。

【0082】

本発明の方法が工程(b1)を含む場合、かかる方法はさらに、工程(b1)に続いて、分離した未反応のラクトンを工程(a)および/または工程(b)に再利用する工程(b2)を含みうる。

【0083】

工程(b)におけるアルケン酸のジカルボン酸への変換が100%よりも少ない場合、工程(b)は未反応のアルケン酸を含む反応組成物を製造しうる。この場合、本発明の方法はさらに、工程(b)の次に、一部または実質的に全ての未反応のアルケン酸をジカルボン酸から分離する工程(b3)を含んでよい。工程(b3)はまた、一部または実質的に全ての未反応のアルケン酸を、第二触媒システムおよび/または該反応組成物中に存在する他の任意の成分、例えば、未反応のラクトン、から分離することを含んでよい。工程

10

20

30

40

50

(b3)における未反応のアルケン酸の分離は、適当な任意の方法で達成されてよい。例えば、工程(b3)における分離は、フラッシングユニット、通常の蒸留ユニットまたは真空蒸留ユニットを用いて達成されてよい。

【0084】

本発明の方法が工程(b3)を含む場合、かかる方法はさらに、工程(b1)の次に、分離した未反応のアルケン酸を工程(a)および/または工程(b)に再利用する工程(b4)を含んでよい。

【0085】

本発明の方法はさらに、工程(b)の次に、ジカルボン酸を反応組成物の残りから分離し、ジカルボン酸を含む第一の部分および第二触媒システムを含む第二の部分を製造する工程(c)を含んでよい。かかる第一の部分は、ジカルボン酸を含み、実質的に第二触媒システムを全く含まない。本発明の方法はさらに、第一の部分を洗浄する工程を含みうる。

10

【0086】

工程(b)は溶媒中で行ってよい。該溶媒は、工程(c)においてジカルボン酸が未反応のアルケン酸から、結晶化により分離するようなものであってよい。該溶媒は、工程(c)において反応組成物の温度を低下させることによって、ジカルボン酸を未反応のアルケン酸から分離でき、それによりジカルボン酸が結晶化するようなものであってよい。該溶媒は、例えば、工程(a)からの未反応のラクトン、工程(a)で用いるタイプの付加的なラクトンまたは特定の条件下で、ジカルボン酸がアルケン酸よりも溶解しにくい他の何らかの溶媒、例えばビス(2-メトキシエチル)エーテル(ジグリム)であってよい。工程(c)は、ジカルボン酸が結晶化するように、適切な任意の方法で、該反応組成物の温度を低下させることを含んでよい。

20

【0087】

本発明の方法が工程(c)を含む場合、かかる方法はさらに、第二触媒システムを含む第二の部分を工程(b)に再利用する工程(d)を含みうる。

【0088】

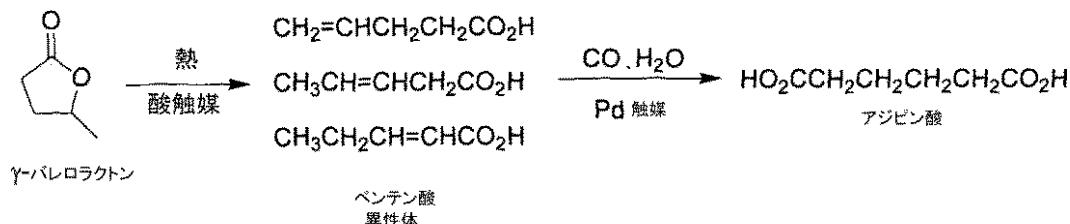
アジピン酸の製造方法

本発明の方法はアジピン酸の製造に用いうる。アジピン酸の製造に用いる場合、本発明の方法は：酸触媒の存在下でγ-バレロラクトンを加熱し、ペンテン酸異性体の混合物を製造する工程(a)およびパラジウム触媒および水の存在下で、ペンテン酸異性体の混合物をアジピン酸にカルボニル化し、高い選択性でアジピン酸を製造する工程(b)を含んでよい(スキーム2)。

30

【化9】

スキーム2:



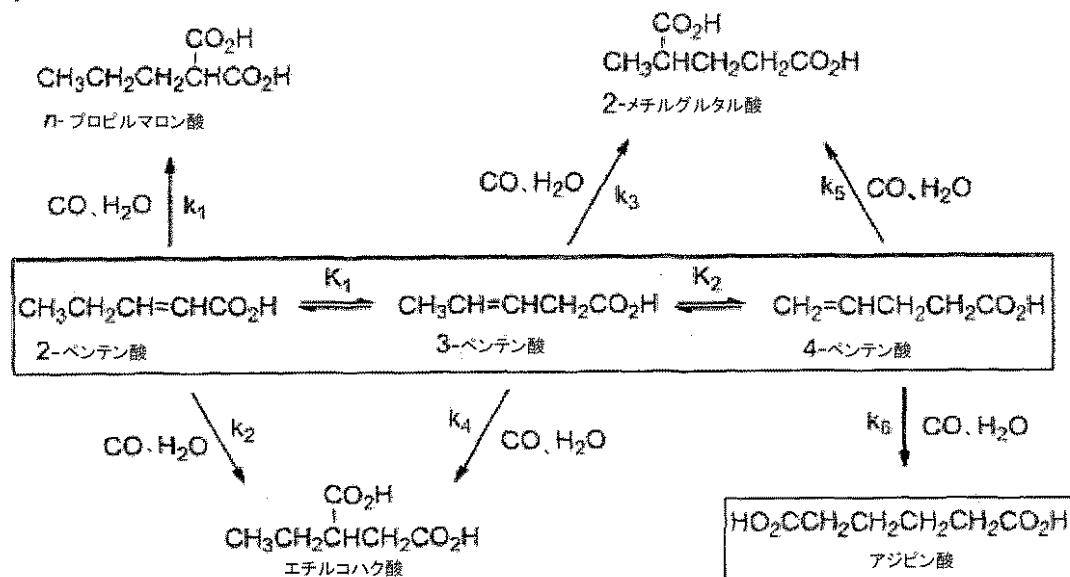
40

【0089】

理論に何ら左右される意図はないが、アジピン酸の選択制が高いことは、ペンテン酸異性体の平衡化が速く、内部のオレフィン炭素のカルボニル化が末端のオレフィン炭素に比べてゆっくりであること、すなわち $k_6 \gg k_1, k_2, k_3, k_4$ および k_5 (スキーム3)によるものであってよい。

【化10】

スキーム3:



10

20

30

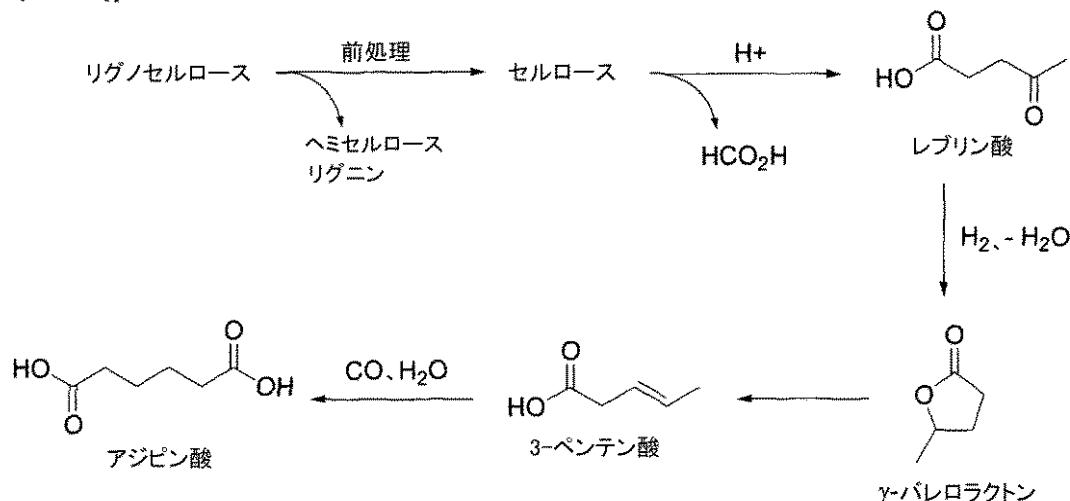
40

【0090】

アジピン酸の製造に用いる場合、本発明の方法はさらに、レブリン酸を水素化することで - バレロラクトンを製造する工程を含んでよい。本発明の方法はさらに、セルロースの酸接触加水分解によってレブリン酸を製造する工程を含んでよい。本発明の方法はさらに、リグノセルロースを分解することでセルロースを製造する工程を含んでよい（スキーム4）。

【化11】

スキーム4:



【0091】

アジピン酸の製造に用いる場合、本発明の適切な方法は、以下の工程を含んでよい（図1）：

- 第一触媒システムの存在下で - バレロラクトンを加熱し、ペンテン酸異性体と、任意で、未反応の - バレロラクトンとの混合物を製造する工程を含み；
- 未反応の - バレロラクトンを一部または実質的に全てペンテン酸から分離する工程を含んでよく；
- 工程(a1)より分離した未反応の - バレロラクトンを工程(a)に再利用する工程を含んでよく；
- ペンテン酸を一酸化炭素、水および第二触媒システムに接触させ、第二触媒システム

50

ム、アジピン酸を含み、未反応の - バレロラクトンおよび / または未反応のペンテン酸および / または未反応の一酸化炭素および / または未反応の水を含んでよい、反応組成物を製造する工程を含み；

(b 1) 一部または実質的に全ての未反応の - バレロラクトンをアジピン酸から分離する工程を含んでよく；

(b 2) 分離した未反応の - バレロラクトンを工程 (a) および / または工程 (b) に再利用する工程を含んでよく；

(b 3) 一部または実質的に全ての未反応のペンテン酸をアジピン酸から分離する工程を含んでよく；

(b 4) 分離した未反応のペンテン酸を工程 (a) および / または工程 (b) に再利用する工程を含んでよく；

(c) 反応組成物の残りからアジピン酸を分離し、アジピン酸を含む第一の部分と第二触媒システムを含む第二の部分を製造する工程を含んでよく；そして

(d) 第二触媒システムを含む第二の部分を工程 (b) に再利用する工程を含んでよい。

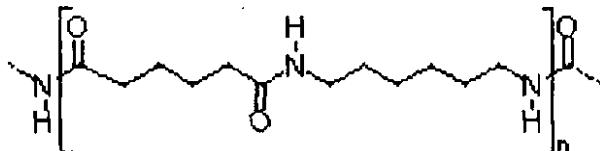
【 0 0 9 2 】

図 1 に示す本発明の方法はさらに、工程 (c) で得た第一の部分を洗浄する工程を含んでよい。

【 0 0 9 3 】

本発明の方法により製造されたアジピン酸は、ポリマーの製造方法において、モノマーとして使用してよい。例えば、アジピン酸は、式：

【 化 1 2 】



を有するナイロン 6 - 6 の製造に用いてよい。

【 0 0 9 4 】

アジピン酸は、アジピン酸をヘキサメチレンジアミンと共に重合させて、ナイロン 6 - 6 を形成することを含む、方法に使用してよい。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

実施例 1 : - バレロラクトンの接触蒸留を介する、ペンテン酸異性体の製造

- バレロラクトン 2 0 0 ml とシリカ - アルミナ (グレード 1 3 5) 1 0 g との混合物を、ACE Glass の、1 2 0 0 mm のステンレススチール PRO - Pak (登録商標) パッキングで充填した分留カラム (2 4 mm I.D.) を備えた蒸留装置内で、1 2 0 分間還流させた。その後、該混合物を、底面温度約 2 1 0 で蒸留し、2 0 0 分間かけて留出物 2 0 ml を得た。ガスクロマトグラフィー (G C) 分析により、該留出物は、- バレロラクトン 5 2 . 6 %、2 - ペンテン酸 2 1 . 1 %、3 - ペンテン酸 1 6 . 0 %、4 - ペンテン酸 9 . 9 % および他の不純物 0 . 3 % を含有していることがわかった。

【 0 0 9 6 】

実施例 2 : - バレロラクトンの接触蒸留を介する、ペンテン酸異性体の製造

- バレロラクトン 4 0 0 ml とシリカ - アルミナ (グレード 1 3 5) 4 0 g の混合物を、ACE Glass の、1 2 0 0 mm のステンレススチール PRO - Pak (登録商標) パッキングで充填した分留カラム (2 4 mm I.D.) を備えた蒸留装置内で、1 2 0 分間還流させた。その後、該混合物を底面温度約 2 1 0 で蒸留し、2 4 0 分間かけて留出物 3 5 ml を得た。G C - 分析により、該留出物は、- バレロラクトン 3 . 3 %、2 - ペンテン酸 2 4 . 3 %、3 - ペンテン酸 4 0 . 5 %、4 - ペンテン酸 3 1 . 1 % および他の不純物 0 . 8 % を含有していることがわかった。

10

20

40

50

【0097】

実施例3： - バレロラクトンの接触蒸留を介する、ペンテン酸異性体の製造

実施例2の方法を繰り返し、留出物45mlを採取した。GC-分析により、該留出物は、 - バレロラクトン14.8%、2-ペンテン酸32.2%、3-ペンテン酸35.4%、4-ペンテン酸17.1%および他の不純物0.5%を含有していることがわかった。

【0098】

実施例4： - バレロラクトンの接触蒸留を介する、ペンテン酸の製造

- バレロラクトン400mlとアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒(ZSM-5)40gの混合物を、ACE Glassの、1200mmのステンレススチールPRO-Pak(登録商標)パッキングで充填した分留カラム(24mm I.D.)を備えた蒸留装置内で、120分間還流させた。その後、該混合物を、底面温度約210で蒸留し、240分間かけて留出物35mlを得た。GC-分析により、該留出物は、 - バレロラクトン23.8%、2-ペンテン酸27.6%、3-ペンテン酸32.6%、4-ペンテン酸15.3%および他の不純物0.7%を含有していることがわかった。

10

【0099】

実施例5：ペンテン酸の異性体混合物の、アジピン酸へのカルボニル化

ステンレススチールの、300mlのParr反応装置を、アルゴン気体の流動下で、脱気したジグリム(40ml)、脱気した非イオン水(5.0ml、228mmol)および脱気した、実施例1に記載の方法で製造した留出物(13.6ml、61.6mmol)ペンテン酸異性体：GC-分析による留出物の組成：2-ペンテン酸12%、3-ペンテン酸20%、4-ペンテン酸14%および - バレロラクトン54%)で満たした。該Parr反応装置を排気し、CO(2bar)で再び満たした。酢酸パラジウム(30.5mg、0.14mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(108.2mg、0.27mmol)、およびメタンスルホン酸(0.1mL、1.5mmol)からなる触媒(ペンテン酸異性体総量に対して0.2mol% Pd)のジグリム(10ml)中の黄色溶液を、CO気体の流動下で、該反応装置内に注入した。その後、該Parr反応装置をCO(60bar)で加圧した。該反応混合物を1000rpmで攪拌した。該Parr反応装置を105で5時間加熱した。5時間後、該反応装置を冷却し、開孔し、空気に対して開放した。黄色の反応混合物を得、これを冷蔵庫に静置し、形成したアジピン酸を結晶化させた。粗製アジピン酸を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、60、真空下で乾燥させてアジピン酸結晶1.999g(13.7mmol、m.p. 151.4 ~ 154.8)を得た。粗製反応混合物の¹³C NMRおよびGC分析により、アジピン酸が唯一の生成物として存在し、留出物から未反応の - バレロラクトンも存在していることがわかった。

20

30

30

【0100】

実施例6：ペンテン酸の異性体混合物の、アジピン酸へのカルボニル化

ステンレススチールの300ml Parr反応装置を、アルゴン気体の流動下で、脱気したジグリム(40ml)、脱気した非イオン水(5.0ml、228mmol)および、脱気した、実施例1に記載の方法で製造した留出物(15.0ml、84.2mmol)ペンテン酸異性体：¹H NMRによる留出物の組成：2-ペンテン酸9%、3-ペンテン酸29%、4-ペンテン酸19%および； - バレロラクトン43%)で満たした。その後、酢酸パラジウム(39.9mg、0.18mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(133.0mg、0.34mmol)およびメタンスルホン酸(0.1ml、1.5mmol)からなる触媒(ペンテン酸異性体の総量に対して0.2mol% Pd)の、ジグリム(14ml)中の黄色溶液を、アルゴン気体の流動下で、該反応装置内に注入した。その後、該Parr反応装置をCO(60bar)で加圧した。該反応混合物を、1000rpmで攪拌した。該Parr反応装置を、105で5時間加熱した。5時間後、該反応装置を冷却し、開孔し、空気に対して開放した。黄色の反応混合物を得、ここから白色のアジピン酸結晶を分離し、アセトニトリルで洗浄した。黄色の母液を冷蔵庫内に静置し、残りのアジピン酸をさらに晶出させた。粗製アジピン酸を濾過し、アセトニトリルで洗浄した。合わせたアジピン酸画分を真空下、60で乾燥させ、アジピン酸結晶5.855g(40.1mmol、m.p. 15

40

50

1.5 ~ 155.8)を得た。粗製反応混合物を¹³C NMRにより分析し、唯一の生成物としてアジピン酸が存在し、留出物からの未反応の-バレロラクトンも存在していることがわかった。

【0101】

実施例7：2-ペンテン酸のアジピン酸へのカルボニル化

ペンテン酸異性体混合物の代わりに、脱気した2-ペンテン酸(15.0mL、14.8mmol)を用いて、実施例6の方法を繰り返した。酢酸パラジウム(66.7mg、0.30mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(234.8mg、0.60mmol)およびメタンスルホン酸(0.1mL、1.5mmol)からなる触媒(2-ペンテン酸に対して0.2mol% Pd)の、ジグリム(18mL)中の溶液を、アルゴン气体の流動下で、該反応装置内に注入した。5時間後、反応装置を冷却し、開孔し、空気に対して開放した。黄色の反応混合物を得、ここから白色のアジピン酸結晶を分離し、アセトニトリルで洗浄した。黄色の母液を冷蔵庫内に静置し、残りのアジピン酸をさらに晶出させた。粗製アジピン酸を濾過し、アセトニトリルで洗浄した。合わせたアジピン酸画分を真空下、60°で乾燥させ、アジピン酸結晶12.16g(85.5mmol)を得た。粗製反応混合物の¹³C NMRによる分析により、アジピン酸ならびに未反応の2-ペンテン酸が存在していることがわかった。

10

【0102】

実施例8：3-ペンテン酸のアジピン酸へのカルボニル化

ペンテン酸の異性体混合物の代わりに、脱気した3-ペンテン酸(15.0mL、14.8mmol)を用いて、実施例6の方法を繰り返した。酢酸パラジウム(58.6mg、0.26mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(198.9mg、0.50mmol)およびメタンスルホン酸(0.1mL、1.5mmol)からなる触媒(3-ペンテン酸に対して0.2mol% Pd)の、ジグリム(18mL)中の黄色溶液を、CO气体の流動下で該反応装置に注入した。5時間後、該反応装置を冷却し、開孔し、空気に対して開放した。黄色反応混合物中に白色のアジピン酸結晶を得た。粗製アジピン酸を濾過し、メタノールで洗浄し、真空下、60°で乾燥させ、アジピン酸結晶9.452g(64.7mmol)を得た。粗製反応混合物のGC分析により、アジピン酸に加えて2-ペンテン酸が存在していることがわかった。

20

【0103】

実施例9：4-ペンテン酸のアジピン酸へのカルボニル化

ペンテン酸の異性体混合物の代わりに、脱気した4-ペンテン酸(14.0mL、13.7mmol)を用いて、実施例6の方法を繰り返した。酢酸パラジウム(62.1mg、0.28mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(216.9mg、0.55mmol)およびメタンスルホン酸(0.1mL、1.5mmol)からなる触媒(4-ペンテン酸に対して0.2mol% Pd)の、ジグリム(15mL)中の黄色溶液を、アルゴン气体の流動下で該反応装置に注入した。5時間後、該反応装置を冷却し、開孔し、空気に対して開放した。黄色反応混合物中に、白色アジピン酸結晶を得た。該白色アジピン酸結晶を黄色反応混合物から分離し、アセトニトリルで洗浄した。該黄色母液を冷蔵庫内に静置し、さらにアジピン酸を晶出させた。粗製アジピン酸を濾過し、アセトニトリルで洗浄した。合わせたアジピン酸画分を真空下、60°で乾燥させ、アジピン酸結晶14.093g(96.4mmol)を得た。粗製反応混合物の¹³C NMRによる分析より、アジピン酸および副生成物の2-メチルグルタル酸がいくらか存在していることがわかった。

30

【0104】

実施例10：3-ペンテン酸のアジピン酸へのカルボニル化

ハステロイの300mL Parr反応装置を、アルゴン气体の流動下で、脱気したジグリム(50mL)、脱気した非イオン水(5.0mL、22.8mmol)および脱気した3-ペンテン酸(15.0mL、14.8mmol)で満たした。その後、酢酸パラジウム(69.9mg、0.31mmol)、1,2-ビス[ジ(t-ブチル)ホスフィノメチル]ベンゼン(236.6mg、0.60mmol)およびメタンスルホン酸(0.1mL、1.5mmol)からなる触媒(3-ペ

40

50

ンテン酸に対して0.2 mol% Pd)の、ジグリム(18ml)中の黄色溶液を、アルゴン気体の流動下で反応装置内に注入した。その後、Parr装置をCO(60bar)で加圧した。該反応混合物を1000rpmで攪拌した。該Parr反応装置を105で5時間加熱した。5時間後、アルゴン気体の流動下で、該反応装置を冷却し、開孔し、カニューレを用いて、母液をSchienkフラスコに移した。黄色母液を、冷蔵庫内に静置し、さらにアジピン酸を晶出させた。その後、該反応装置を空気に対して開放した。得られたアジピン酸を濾過し、アセトニトリルで洗浄し、真空下60で乾燥させ、白色アジピン酸結晶10.061g(68.9mmol)を得た。粗製反応混合物の¹³C NMRによる分析によって、アジピン酸に加えて、2-ペンテン酸および他の副生成物が存在していることがわかった。

【0105】

10

実施例11：再利用した粗製反応混合物のアジピン酸へのカルボニル化

ハステロイ(登録商標)の300ml Parr反応装置を、アルゴン気体の流動下で、脱気した3-ペンテン酸(15.0ml、14.8mmol)および実施例10からの母液で満たした。その後、該Parr反応装置をCO(60bar)で加圧した。反応混合物を1000rpmで攪拌した。該Parr反応装置を105で5時間加熱した。5時間後、アルゴン気体の流動下で、該反応装置を冷却し、開孔し、カニューレを用いて、母液をSchienkフラスコに移した。黄色の母液を冷蔵庫内に静置し、アジピン酸をさらに晶出させた。その後、該反応容器を空気に対して開放した。得られたアジピン酸を濾過し、アセトニトリルで洗浄し、真空下、60で乾燥させ、白色アジピン酸結晶11.243g(76.9mmol)を得た。粗製反応混合物のGCおよびNMRによる分析より、アジピン酸に加え、ペンテン酸の異性体および-バレロラクトンが存在していることがわかった。

20

【0106】

本明細書中で記載した方法、および/または図中で示した方法は、単に例示のためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。特にことわらない限り、本発明の方法の個々の局面は、改変されてよく、または公知の、相当するものに置きかえられているか、または、将来に発達しうる、もしくは将来に、許容できることがわかるような、未知のものに置換されてよい。本発明の方法はまた、本願発明の範囲および精神の範疇で、多様に応用するために改変されてよいが、これは、可能な応用の範囲が広いことと、本発明の方法はかかる多くの多様性に適用しうることを意図しているためである。

【図1】

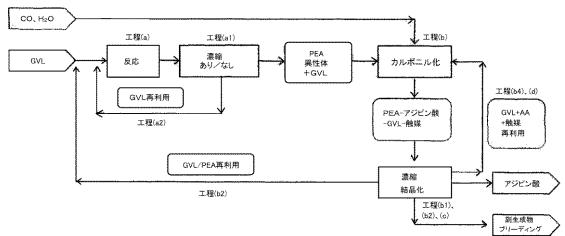


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/SG2012/000107
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. C07C 51/14 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT: search of the reaction using generic structures of reagent (lactone) and product (dicarboxylic acid). CAPLUS, MEDLINE, WPIDS: keywords: lactone, alkenoic, alkenoate, dicarboxylic, diacid, carbon monoxide, adipic acid and similar terms. Google Search: keywords: valerolactone, pentenoic acid, nylon		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 1994/007835 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 14 April 1994 See abstract; page 1, lines 20-22 and 26-28; page 2, lines 13-23; page 4, lines 23-25; and page 8, lines 2-36; examples; claims 1-3, 12, 24 and 26	1-10, 19, 23, 24 & 28-30 11-14, 20-22 & 25-27
X Y	US 6,372,942 B1 (BRIVET ET AL.) 16 April 2002 See abstract; column 1, lines 1-24 and 48-52; column 2, lines 10, 44-67; column 3, lines 9-30; examples 1-3 and claims 1 and 3).	28-30 1-14 & 19-27
X Y	US 6,538,156 B1 (HENRIET ET AL.) 25 March 2003 See abstract and examples; column 4, lines 22-26; claims 1 and 8	28-30 1-14 & 19-27
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 30 April 2012	Date of mailing of the international search report 12 June 2012	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999	Authorized officer JEAN TODD AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 3 9935 9608	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/SG2012/000107
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	BOND, J. Q. ET AL., "γ-Valerolactone Ring-Opening and Decarboxylation over SiO ₂ /Al ₂ O ₃ in the Presence of Water", Langmuir, 2010, Vol. 26 (21), 16291-16298. See 1. Introduction; figures 1 and 2; and 2.3. GVL Ring-Opening and Hydrogenation/Decarboxylation Studies	<u>28-30</u> 1-14 & 19-27
X	US 2,130,948 A (WALLACE HUME CAROTHERS) 20 September 1938 See page 8, Example II	28-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/SG2012/000107

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member											
WO	9407835	BR	9307159	CA	2146153	CN	1089933						
		CZ	9500797	EP	0662944	FR	2696448						
		FR	2696449	JP	H08500608	MX	9306070						
		PL	308208	SG	45321	SK	41895						
US	6372942	BR	9709653	CA	2257908	CN	1223635						
		CZ	9803981	EP	0912485	FR	2749582						
		JP	H11513034	KR	20000016428	PL	330406						
		SK	166698	WO	9747580								
US	6538156	BR	9709523	CA	2257348	CN	1223634						
		CZ	9803963	EP	0918741	FR	2749300						
		JP	2000508336	KR	20000016363	PL	330351						
		SK	166398	WO	9746510								
US	2130948	NONE											
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.													
END OF ANNEX													

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 プイ・クワン・ウォン

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 リ・チュワンジャオ

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 ルートガー・シトウapus

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 マルティン・ファン・ミュールス

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 ダニエル・ガイト・アナック・クムバン

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 シャロン・チュン・ヤン・リム

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

(72)発明者 エイト・ドレント

シンガポール 627833 シンガポール、ジュロン・アイランド、ペセック・ロード1番、インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・サイエンシーズ内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC13 AC21 AC46 BA09 BA25 BA30 BA32 BA33 BA48

BA71 BB15 BB31 BC10 BC11 BD33 BD52 BD70 BE40 BE60

BS10

4H039 CA20 CA65 CF10 CH70