

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6500942号
(P6500942)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 31/20 (2006.01)	C O 7 C 31/20 B
C O 7 C 29/94 (2006.01)	C O 7 C 29/94
C O 8 G 63/78 (2006.01)	C O 8 G 63/78

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-124254 (P2017-124254)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成29年6月26日(2017.6.26)		三菱ケミカル株式会社
(62) 分割の表示	特願2016-64281 (P2016-64281) の分割		東京都千代田区丸の内1-1-1
原出願日	平成24年7月6日(2012.7.6)	(74) 代理人	100086911
(65) 公開番号	特開2017-171684 (P2017-171684A)		弁理士 重野 剛
(43) 公開日	平成29年9月28日(2017.9.28)	(72) 発明者	井澤 雄輔
審査請求日	平成29年6月26日(2017.6.26)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-151716 (P2011-151716)	(72) 発明者	宇都宮 賢
(32) 優先日	平成23年7月8日(2011.7.8)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小西 範和
(31) 優先権主張番号	特願2011-241572 (P2011-241572)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
(32) 優先日	平成23年11月2日(2011.11.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4-ブタンジオール含有組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、pH5.0以上pH7.9以下であり、且つ、下記カルボン酸アミドの条件を満たすN-アルキル置換アミドから選ばれるカルボン酸アミドの窒素原子換算での濃度が1.0~25重量ppmである1, 4-ブタンジオール含有組成物。

カルボン酸アミドの条件：該N置換の置換基数は1~2の範囲であり、複数の置換基は同一でも異なってもよく、カルボニル側の置換基はアルキル基であり、上記置換基はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項2】

前記カルボン酸アミドの大気圧下での沸点温度が、160~300である、請求項1に記載の1, 4-ブタンジオール含有組成物。

【請求項3】

1, 4-ブタンジオールとジカルボン酸及びジカルボン酸エステルのうち少なくとも一方との重縮合反応によりポリエステルを製造する方法であって、原料として、1, 4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、且つ、下記カルボン酸アミドの条件を満たすN-アルキル置換アミドから選ばれるカルボン酸アミドの窒素原子換算での濃度が1.0~25重量ppmであり、pH5.0以上pH7.9以下である1, 4-ブタンジオール含有組成物を用いるポリエステルの製造方法。

カルボン酸アミドの条件：該N置換の置換基数は1~2の範囲であり、複数の置換基は同

ーでも異なってもよく、カルボニル側の置換基はアルキル基であり、上記置換基はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項 4】

前記カルボン酸アミドの大気圧下での沸点温度が、160～300 である、請求項 3 に記載のポリエステル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 1, 4 - ブタンジオール含有組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 4 - ブタンジオール（以下、「1, 4 B G」と略記することがある）は様々な溶剤や誘導体の原料として使用される極めて有用な物質であることが知られている。従来より、1, 4 B G を工業的に製造する方法は種々開発されており、例えば、ブタジエンを原料として、原料ブタジエン、酢酸及び酸素を用いてアセトキシ化反応を行って得られる中間体であるジアセトキシブテンを得て、そのジアセトキシブテンを水添、加水分解することで 1, 4 B G を製造する方法（特許文献 1）、マレイン酸、コハク酸、無水マレイン酸及び/又はフマル酸を原料として、それらを水素化して 1, 4 B G を含む粗水素化生成物を得る方法（特許文献 2）、アセチレンを原料としてホルムアルデヒド水溶液と接触させて得られるブチンジオールを水素化して 1, 4 B G を製造する方法（特許文献 3）などが挙げられる。

【0003】

1, 4 B G を原料とする誘導体であるテトラヒドロフラン（以下、「T H F」と略記することがある）は、一般的には溶剤として使用されるが、ポリエーテルポリオール（具体的には、ポリテトラメチレンエーテルグリコール）の原料としても使用される。1, 4 B G から T H F を製造する方法として、特許文献 4 には、ヘテロポリ酸触媒上で、1, 4 B G を含有する反応混合物の反応によって T H F を連続的に製造する方法において、反応混合物中の 2 - (4 - ヒドロキシブトキシ) - テトラヒドロフランと 1 p p m 未満の塩基性窒素成分を含有することで、ヘテロポリ酸触媒の寿命を長くすることができることが記載されている。また、1, 4 B G を原料とする他の誘導体としてポリブチレンテレフタレート（以下、「P B T」と略記することがある）があるが、特許文献 5 には、エステル反応において、原料の 1, 4 B G が副生 T H F となって 1, 4 B G が無駄にならないように、反応条件（触媒原料濃度、反応圧力、テレフタル酸と 1, 4 B G の比など）を制御して P B T を製造する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開昭 5 2 - 7 9 0 9 号公報

【特許文献 2】特許第 2 9 3 0 1 4 1 号公報

【特許文献 3】特公昭 6 2 - 4 1 7 4 号公報

【特許文献 4】特表 2 0 0 6 - 5 0 3 0 5 0 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 5 - 3 5 0 6 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献 1 ~ 3 に記載された方法で得られた 1, 4 B G は、未反応原料や副生物、及びその製造プロセスで使用する触媒などから発生する不純物を含む純度が低い粗製の 1, 4 B G であるため、特許文献 4 や特許文献 5 に記載の誘導体などの原料として用いるには、通常は、1, 4 B G 使用の目的に見合ったスペックとなるように蒸留などの精製を行って、品質の良い 1, 4 B G を使用する。

10

20

30

40

50

【0006】

しかしながら、精製された良質の1,4BGを、実際にその用途に適用する際に、精製して得られた直後の1,4BGに比べ品質が悪い、特に、1,4BGをPBTの原料として使用する際の1,4BGの熱安定性が悪化する(1,4BG中でTHFが発生する)ことが判明した。

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、従来の1,4BGに比べて、熱安定性の高い1,4-ブタンジオール含有組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、精製して得られる1,4BG中に、従来の精製では除去できない微量の酸分が存在し、それが酸触媒の働きをするため、一部の1,4BGがTHFに変換されているという推測の下、驚くべきことに従来では触媒劣化の原因と考えられていた窒素含有化合物の中でも、1,4BGにアルカリ金属などの塩基成分と接触させた際のpH上昇に伴う誘導品製造時への触媒劣化の影響も少ないアミドを特定の濃度範囲において混合すれば、触媒劣化を抑制できる上、更に1,4BGがTHFに変換されるのを抑えることができ、結果として熱安定性を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下の[1]~[4]を要旨とする。

[1] 1,4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、且つアミド化合物の窒素原子換算での濃度が1.0~50重量ppmである1,4-ブタンジオール含有組成物。

[2] pHが5.0以上7.9以下である[1]に記載の1,4-ブタンジオール含有組成物。

[3] 1,4-ブタンジオールとジカルボン酸及びジカルボン酸エステルのうち少なくとも一方との重縮合反応によりポリエステルを製造する方法であって、原料として、1,4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、且つアミド化合物の窒素原子換算での濃度が1.0~50重量ppmである1,4-ブタンジオール含有組成物を用いるポリエステルの製造方法。

[4] 原料として、1,4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、且つアミド化合物の窒素原子換算での濃度が1.0~50重量ppmである1,4-ブタンジオール含有組成物を用いて、反応器内で、pKa値が4以下の酸触媒の存在下に、1,4-ブタンジオールの脱水環化反応を行うことによりテトラヒドロフランを得るテトラヒドロフランの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物は熱的に安定性が高く、また、誘導体の原料として使用しても、着色や後工程の触媒被毒を抑えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物に含まれる1,4BGは、従来から公知である製法で得ることが可能である。例えば、原料ブタジエン、酢酸及び酸素を用いてアセトキシ化反応を行って中間体であるジアセトキシブテンを得て、そのジアセトキシブテンを水添、加水分解することで得られる1,4BG、マレイン酸、コハク酸、無水マレイン酸及び/又はフマル酸を原料として、それらを水素化して得られる1,4BG、アセチレンを原料としてホルムアルデヒド水溶液と接触させて得られるブチンジオールを水素化して得られる粗1,4BG、プロピレンの酸化を経由して得られる1,4BG、発酵法により得たコハク酸を水添して得られる1,4BG、糖などのバイオマスから直接発酵により

10

20

30

40

50

得られる1,4BGなどである。

【0011】

本発明の、1,4-ブタンジオール含有組成物中の1,4BGの濃度は、99.00重量%以上99.99重量%以下であり、好ましくは、99.20重量%以上99.97重量%以下、更に好ましくは、99.50重量%以上99.95重量%以下である。1,4BGの濃度が高くなるほど、精製コストが高くなり、低くなるほど、ポリエステル製造時に副生物が生成し、着色しやすい恐れがある。

【0012】

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物には、アミド化合物を含むことを必要とする。本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物はアミド化合物によって熱的に安定性が
10
高くなるが、その理由としては、必ずしも明確では無いが、1,4-ブタンジオールには、検出限界以下の極微量のTHF生成促進物質が存在し、アミド化合物がその促進物質を無害化することで熱安定性が向上できる、と推測される。アミド化合物の中でも、カルボン酸アミドを含むことが好ましい。カルボン酸アミドとしては、1級アミド、2級アミド、3級アミドを用いることができ、N置換の置換基数は0~2の範囲で、N-アルキル置換アミド、N-アルケニル置換アミド、N-アリール置換アミドなどが用いられる。また、該置換基中にはヘテロ原子が含まれていてもよく、複数の置換基は同一でも異なってもよい。一方、カルボニル側の置換基としては、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基などが挙げられる。また、上記置換基はそれぞれ互いに連結して環を形成して
20
いてもよい。本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物を蒸留塔内で処理する際の副反応や分解等を抑制できるという観点から、カルボニル側の置換基としてはアルキル置換基が好ましい。

【0013】

また、当該カルボン酸アミドは、1,4-ブタンジオールと常に共存し、熱安定性効果を継続的に発現し、且つ1,4-ブタンジオール含有組成物を蒸留塔内で処理する際の塔底等での汚れを回避するという理由から、大気圧下での沸点温度が、160~300である化合物が好ましく用いられ、更に好ましくは165~280であり、特に好ましくは170~250である。これよりも沸点が高い場合には本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物中の窒素濃度の調整が困難となり、また沸点が低すぎた場合には、窒素濃度の調整が困難なことに加え、運転操作阻害原因となってしまう。
30

【0014】

本発明のアミド化合物の具体例として、好ましくは、1級アミドとしてアセトアミド、2級アミドとしてN-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、3級アミドとしてN,N-ジメチルアセトアミドなどの鎖状骨格のアミド類、ベンズアミドなどの芳香族アミド類、2級アミドとして2-ピロリドン、3級アミドとしてN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、2-ピペリドン、N-メチルピペリドンなどの環状アミド類が挙げられ、更に好ましくは、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンが挙げられる。特に好ましくはアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンである。また、本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物に含まれるアミドは一種類であっても二種類以上であってもよい。
40

【0015】

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物は、上述のアミド化合物を窒素原子換算の濃度で1.0~5.0重量ppm含有することを特徴とする。この濃度範囲である1,4-ブタンジオール含有組成物は、市販の1,4BG、上述の従来から公知である1,4BGの製法で得られる1,4BG又は1,4BGを精製した後に、直接添加し調製して得ることが可能である。更に、上述の従来から公知である1,4BGの製法で原料若しくはそれら1,4BGの製造工程のプロセスの途中で添加し調製して得ることも可能である。

【0016】

例えば、原料ブタジエン、酢酸及び酸素を用いてアセトキシ化反応を行って得られる中間体であるジアセトキシブテンを得て、そのジアセトキシブテンと水とを加水分解するこ
50

とで得る場合では、ジアセトキシ化反応器にアミドを導入してジアセトキシブテンを製造してもよく、その後の水添工程でアミドを導入して窒素分を含有する1,4-ジアセトキシブタンを製造しても良い。また、加水分解工程で、アミドを導入して、1,4-ブタンジオール及び水、1-アセトキシ-4-ヒドロキシブタンを含む混合物を得てもよい。また、それらの混合物から分離した精製された高純度の製品1,4BGを得る蒸留塔や不純物を除去するための水添工程にアミドを導入してもよい。また、例えば、マレイン酸、コハク酸、無水マレイン酸及び/又はフマル酸を原料として、それらを水素化して得られる1,4BG、ガンマブチロラクトン及びテトラヒドロフランを含む水素化反応混合物を得る場合、この水素化反応混合物に導入してもよい。尚、このように製造工程のプロセスの途中で添加する場合、その添加量は50重量ppmよりも多い量を添加して差し支えない。すなわち、最終的に得られる1,4-ブタンジオール含有組成物中にアミドの窒素原子換算での濃度が1.0~50重量ppm含有するように添加量も調整すればよい。

10

【0017】

本発明で、アミド化合物を1,4-ブタンジオール製造プロセスに添加する際には、沸点および濃度に特段の限定は無いものであることから、気体、液体、固体のいずれの状態でも添加しても差し支えない。また、アミド化合物を原料あるいは製品、溶媒、水などに溶解して添加することも差し支えない。予め、他の目的のために含有されるアミド化合物の含有量を調整してもよい。

【0018】

また、上記従来の方法で製造した1,4BGを精製して得られる純度99%以上の1,4-ブタンジオールに直接アミド化合物を添加して、1.0重量ppm以上50重量ppm以下となるように添加することも差し支えない。この場合は、アミド添加後の製品1,4-ブタンジオールの純度が、本発明で規定の99重量%以上、99.99重量%以下となるように微量添加することが当然必要である。

20

【0019】

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物中に含有するアミド化合物の濃度は、窒素原子換算で、1.0重量ppm以上、50重量ppm以下であり、好ましくは、3.0重量ppm以上、40重量ppm以下であり、より好ましくは10重量ppm以上、25重量ppm以下である。これよりも窒素原子換算濃度が高い場合には、着色あるいはポリエステルなどの他製品に誘導する際の触媒被毒が大きくなってしまふ。また、窒素原子換算濃度が低すぎた場合には、熱安定性などの品質改善の効果が低下してしまふ。

30

【0020】

また、本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物はpH5.0以上pH7.9以下であることが好ましいが、更に好ましくは5.5以上、7.0以下であり、特に好ましくは、5.7以上、6.9以下である。これよりもpHが高い場合には、着色あるいはポリエステルなどの他製品に誘導する際の触媒被毒が大きくなる傾向にある。また、pHが低すぎた場合には、アミド化合物を含有することによる熱安定性の改善の効果が低下する傾向にある。

【0021】

本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物は、PBT、ポリブチレンサクシネートなどのポリエステル、ガンマブチロラクトン又はテトラヒドロフラン製造用途として好ましい。

40

例えば、原料として、本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物を用いてポリエステルを製造する場合、1,4-ブタンジオールとジカルボン酸及びジカルボン酸エステルのうち少なくとも一方とを重縮合反応によりポリエステルを製造する方法において、1,4-ブタンジオールの濃度が99.00重量%以上99.99重量%以下であって、アミド化合物の窒素原子換算での濃度が1.0~50重量ppmである1,4-ブタンジオール含有組成物であることが好ましい。

【0022】

なお、ポリエステルの中でもPBTを製造する際に、本発明の1,4-ブタンジオール

50

含有組成物を使用することがより好ましく、その製造方法としては公知の製造方法を使用することができる。例えば、PBTの公知の製造方法は、主原料としてテレフタル酸を用いるいわゆる直接重合法と、主原料としてテレフタル酸ジアルキルエステルを用いるエステル交換法とに大別されるが、いずれの場合においても1,4-ブタンジオールは重合反応中にテトラヒドロフランに転化しやすく、テトラヒドロフラン転化率の低いPBTの製造方法が求められている。直接重合法は、初期のエステル化反応で水が生成し、エステル交換法は初期のエステル交換反応でアルコールが生成するという違いがあるが、原料の入手安定性、留出物の処理の容易さ、原料原単位の高さ、また本発明による改良効果という観点からは直接重合法が好ましい。テトラヒドロフラン転化率が低く、原料ロスの少ないPBTの製造方法として、本発明の熱安定性の高い1,4-ブタンジオール含有組成物が非常に有効である。

10

【0023】

なお、PBT製造においては、製造過程で軽沸点成分を留出させるため、本発明のアミドは大気圧下での沸点温度が、160～300である化合物が好ましい。

また、例えば、本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物を使ってTHFを製造する方法として、酸触媒により1,4BGをTHFに脱水環化反応させる公知の製造方法が適用できる。本発明の脱水環化反応を行う反応器は、陽イオン交換樹脂などの固体触媒を充填した固定床反応器、固体触媒を用いた懸濁床反応器又は、原料に溶解可能な均一系酸触媒を用いた槽型或いは管型の反応器を使用することができる。また、反応器内の液相部のTHF及び副生水を含む溶液を反応器から排出して蒸留塔などの後工程で精製してTHFを得ることも可能であるが、反応器の気相から一部、あるいは全量を、生成したTHF及び副生水を含むガスとして抜き出すことも可能である。

20

【0024】

酸触媒はpKa値が4以下の任意の酸触媒を用いることができるが、好ましくは、スルホン酸、陽イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸、リン酸などであり、更に好ましくは金属を含有しない有機酸あるいはリン酸であり、特に好ましくは有機スルホン酸である。具体的には、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、オルトトルエンスルホン酸、メタトルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸誘導体、ブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸などの鎖状の脂肪族スルホン酸誘導体などが挙げられ、これらは炭素骨格内にスルホン酸以外の官能基を有していても差し支えない。これらの酸触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。酸触媒としては、特に好ましくはパラトルエンスルホン酸が用いられる。

30

【0025】

これら酸触媒は通常、塩基性成分の存在下では中和されて劣化する。1,4-ブタンジオールの熱安定性を高めるために無機塩基を添加する方法などが公知であるが、この方法を用いると該酸触媒を劣化させてしまう。一方、本発明の熱安定性の高い1,4-ブタンジオール含有組成物は塩基性が高くないため、該酸触媒の劣化を促進しない。

また、本発明の1,4-ブタンジオール含有組成物を用いてテトラヒドロフランを製造すると、副生する水の存在下、反応器内で2-(4-ヒドロキシブトキシ)-テトラヒドロフラン量を低減し、副生固形物の生成を効果的に抑制することができる。

40

【0026】

通常、THF、PBTなどの1,4BGの誘導品は酸触媒を使用して製造される。そのため、pHを7以下に保持し、且つ熱安定性の高い1,4BG組成物の使用が望まれる。

【実施例】

【0027】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、1,4-ブタンジオール、テトラヒドロフランの分析はガスクロマトグラフィーにより行い、1,4-ブタンジオールは修正面積百分率法により、カールフィッシャー法(三菱化学社製「CA-21」で測定)にて水分量で補正するこ

50

とにより算出した。テトラヒドロフランは内部標準法（内部標準：n - オクタデカン）により算出した。窒素含有化合物の窒素原子換算の濃度は、添加したアミン量から算出した。

【0028】

PBT合成例（実施例10～12、比較例4）のみ、以下の方法により各種分析を実施した。テトラヒドロフランの分析は、ガスクロマトグラフィーを用い、修正面積百分率法により有機成分を求め、カールフィッシャー法（三菱化学社製「CA-200」で測定）にて水分量で補正することにより算出した。テトラヒドロフラン生成量をテレフタル酸に対するモル%で表し、転化率とした。PBTの固有粘度（IV）は、ウベローデ型粘度計を使用して以下の手順で求めた。すなわち、フェノール/テトラクロロエタン（質量比1 / 1）の混合溶媒を使用し、30 において、濃度1.0 g / dLのポリマー溶液および溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式より求めた。

【0029】

$$IV = ((1 + 4KH \text{ sp}) 0.5 - 1) / (2KHC)$$

但し、 $sp = (\text{ } / \text{ } 0) - 1$ であり、 はポリマー溶液落下秒数、 $\text{ } 0$ は溶媒の落下秒数、 C はポリマー溶液濃度（g / dL）、 KH はハギンズの定数である。 KH は0.33を採用した。

PBTのペレット色調は、ペレット状ポリエステルを内径30mm、深さ12mmの円柱状の粉体測定用セルに充填し、測色色差計Z300A（日本電色工業（株）社製）を使用して、JIS Z8730の参考例1に記載されるLab表示系におけるハンターの色差式の色座標によるb値を、反射法により、測定セルを90度ずつ回転させて4箇所測定した値の単純平均値として求めた。

【0030】

<実施例1>

市販の1,4-ブタンジオール（三菱化学株式会社製）25.0gにアセトアミド1.4mgを添加し、窒素原子濃度として5.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物（1,4BG濃度：99.6重量%）を調製した。pHを測定した結果、5.6であった。

【0031】

この組成物を100mLのステンレスオートクレーブに移し、容器内の窒素置換を実施後、242 で1時間加熱した。オートクレーブを冷却後、1,4-ブタンジオール含有組成物を取り出し、テトラヒドロフランの発生量を分析した結果、800重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0032】

<実施例2>

実施例1において、アセトアミドの代わりに2-ピロリドン（窒素原子濃度換算で1.2重量ppm）を用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、2998重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0033】

<実施例3>

実施例1において、アセトアミドの代わりに2-ピロリドン（窒素原子濃度換算で5.0重量ppm）を用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、2180重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0034】

<実施例4>

実施例1において、アセトアミドの代わりに2-ピロリドン（窒素原子濃度換算で21

10

20

30

40

50

．0重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、978重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0035】

<実施例5>

実施例1において、アセトアミドの代わりに2-ピロリドンを経素原子濃度換算で50.0重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、2109重量ppmであった。結果を表-1に示す。

10

【0036】

<実施例6>

実施例1において、アセトアミドの代わりにN-メチルピロリドンを経素原子濃度換算で1.2重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、4020重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0037】

<実施例7>

実施例1において、アセトアミドの代わりにN-メチルピロリドンを経素原子濃度換算で5.0重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフラン発生量を分析した結果、1300重量ppmであった。結果を表-1に示す。

20

【0038】

<実施例8>

実施例1において、アセトアミドの代わりにN-メチルピロリドンを経素原子濃度換算で21.0重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、704重量ppmであった。結果を表-1に示す。

30

【0039】

<実施例9>

実施例1において、アセトアミドの代わりにN-メチルピロリドンを経素原子濃度換算で50.0重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様に実施した。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、1335重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0040】

<比較例1>

実施例1において、アセトアミドを添加せずに、市販の1,4-ブタンジオールを加熱した以外は、実施例1と全て同様に実施した。加熱前の1,4-ブタンジオール中のアミドは経素原子濃度換算で検出限界以下であった。また、pHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール中のテトラヒドロフラン発生量を分析した結果、6800重量ppmであった。結果を表-1に示す。

40

【0041】

<比較例2>

実施例1において、アセトアミドの代わりにN-メチルピロリドンを経素原子濃度換算で0.5重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様にした。なお、加熱前の1,4-ブ

50

タンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、12507重量ppmであった。結果を表-1に示す。

【0042】

<比較例3>

実施例1において、アセトアミドの代わりに2-ピロリドン窒素原子濃度換算で0.1重量ppm用いた以外は実施例1と全て同様にした。なお、加熱前の1,4-ブタンジオール含有組成物のpHは5.5であった。加熱後の1,4-ブタンジオール含有組成物中のテトラヒドロフランの発生量を分析した結果、7773重量ppmであった。結果を表-1に示す。

10

【0043】

<実施例10>

PBTの製造

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計及び減圧用排気口を備えた反応容器に、テレフタル酸113g、2-ピロリドン窒素原子換算の濃度で4.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物184g(1,4-BGの濃度:99.4重量%、pH5.5)及び触媒としてテトラブチルチタネートをあらかじめ6重量%溶解させた溶液0.7gを仕込み、窒素-減圧置換によって系内を窒素雰囲気下にした。系内を攪拌しながら150℃まで加温後、常圧下で220℃に1時間で昇温させて、さらに2時間生成する水を留出させつつエステル化反応を行った。次に、酢酸マグネシウム4水塩を水に溶解し、さらに1,4-BGに溶解させた酢酸マグネシウム4水塩1重量%の1,4-ブタンジオール溶液(酢酸マグネシウム4水塩、水、1,4-ブタンジオールの質量比は1:2:97)1.3gを添加した。次に、1時間かけて245℃まで昇温するとともに、1.5時間かけて0.07kPaになるように減圧し、同減圧度で1.1時間重縮合反応を行った後、反応系を常圧に戻し重縮合を終了した。得られたPBTを反応槽の底部からストランドとして抜き出し、10℃の水中に潜らせた後、カッターでストランドをカットすることによりペレット状のPBTを得た。得られたPBTの着色度を示すcolor-bは2.2であった。

20

【0044】

酢酸マグネシウム添加後の減圧開始から重縮合終了までを重縮合時間として、固有粘度/重縮合時間を重縮合速度とした。重縮合速度は0.37dL/g/hであった。THF転化率は、エステル化反応中の留出液中のTHF量を分析し、仕込みテレフタル酸あたりのモル%で表した。THF転化率は63.7モル%であった。結果を表-2に示す。

30

【0045】

<実施例11>

実施例10において、2-ピロリドン窒素原子換算の濃度で6.6重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は実施例10と全て同様を実施して、PBTを得た。その結果、重縮合速度は0.37dL/g/hであった。また、得られたPBTの着色度を示すcolor-bは2.9であった。結果を表-2に示す。

【0046】

<実施例12>

実施例10において、2-ピロリドン窒素原子換算の濃度で20.2重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は実施例10と全て同様を実施して、PBTを得た。その結果、重縮合速度は0.37dL/g/hであった。また、THF転化率は64.6%であった。また、得られたPBTの着色度を示すcolor-bは3.3であった。結果を表-2に示す。

40

【0047】

<比較例4>

実施例10において、1,4-ブタンジオール含有組成物の代わりに、2-ピロリドン含有しない(検出限界以下)の市販の1,4-BGに変えた以外は実施例10と全て同様

50

に実施して、PBTを得た。その結果、重縮合速度は0.36 dL / g / hであった。また、THF転化率は78.6%であった。結果を表 - 2 に示す。

【0048】

<参考例1>

THFの製造

9 mLのガラスバイアルに市販の1,4-ブタンジオール(三菱化学株式会社製)2.0 g、パラトルエンスルホン酸1水和物1.2 mgを加え、60 で2時間攪拌した。加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、1003重量ppmであった。結果を表 - 3 に示す。

【0049】

<参考例2>

市販の1,4-ブタンジオール(三菱化学株式会社製)に2-ピロリドンを添加して、2-ピロリドンを窒素原子換算の濃度で40.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を調製した。該1,4-ブタンジオール含有組成物2.0 gを9 mLのガラスバイアルに入れ、パラトルエンスルホン酸1水和物1.2 mgを加え、60 で2時間攪拌した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、1100重量ppmであった。結果を表 - 3 に示す。

【0050】

<参考例3>

2-ピロリドンを窒素原子換算の濃度で60.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例2と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、1146重量ppmであった。結果を表 - 3 に示す。

【0051】

<参考例4>

2-ピロリドンを窒素原子換算の濃度で80.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例2と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、1290重量ppmであった。結果を表 - 3 に示す。

【0052】

<参考例5>

市販の1,4-ブタンジオール(三菱化学株式会社製)20.0 gをテフロン(登録商標)製の内筒を備えた100 mLのステンレスオートクレーブに移し、パラトルエンスルホン酸1水和物1.2 mgを加え、容器内の窒素置換を実施後、140 で2時間攪拌した。

テトラヒドロフランの発生量を分析した結果、6.7重量%であった。結果を表 - 3 に示す。

【0053】

<参考例6>

市販の1,4-ブタンジオールの代わりに2-ピロリドンを窒素原子換算の濃度で40.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例5と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、6.6重量%であった。結果を表 - 3 に示す。

【0054】

<参考例7>

2-ピロリドンの代わりにアンモニアを窒素原子換算の濃度で40.0重量ppm含有する1,4-ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例2と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、709重量ppmであった。結果

10

20

30

40

50

を表 - 3 に示す。

【 0 0 5 5 】

< 参考例 8 >

2 - ピロリドンの代わりにアンモニアを窒素原子換算の濃度で 6 0 . 0 重量 p p m 含有する 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例 2 と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、6 1 4 重量 p p m であった。結果を表 - 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

< 参考例 9 >

2 - ピロリドンの代わりにアンモニアを窒素原子換算の濃度で 8 0 . 0 重量 p p m 含有する 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例 2 と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、9 0 重量 p p m であった。結果を表 - 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

< 参考例 1 0 >

市販の 1 , 4 - ブタンジオールの代わりにアンモニアを窒素原子換算の濃度で 4 0 . 0 重量 p p m 含有する 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物を用いた以外は参考例 5 と全て同様に実施した。

加熱後のテトラヒドロフラン含有量を分析した結果、1 . 0 重量 % であった。結果を表 - 3 に示す。

【 0 0 5 8 】

< 実施例 1 3 >

留出のためのガラス製の冷却管を設置したガラス製の 5 0 0 m L フラスコ反応器に、2 - ピロリドンを窒素原子換算濃度で 1 0 . 0 重量 p p m 含む 1 , 4 B G 3 0 0 . 0 g を加え、パラトルエンスルホン酸 1 . 5 0 g (反応液に対して 0 . 5 重量 %) を仕込み、オイルバスを使用して内液温度を 1 4 5 まで加熱した。内液温度が 1 4 5 に安定した後、冷却管で凝縮された T H F を含む留出液 2 6 5 . 8 g をガラス製の貯槽に抜き出し、フラスコ反応器内に残液 3 4 . 2 g (残液中の副生固形物量 2 . 8 m g) を得た。結果を表 - 4 に示す。

【 0 0 5 9 】

< 比較例 5 >

原料 1 , 4 B G に 2 - ピロリドンを窒素原子換算濃度で 0 . 1 重量 p p m 以下含む 1 , 4 B G を用いた以外は、実施例 1 3 と同様にした。

T H F を含む留出液 2 6 0 . 9 g をガラス製の貯槽に抜き出し、フラスコ反応器内に残液 3 4 . 7 g (残液中の副生固形物量 4 2 . 0 m g) を得た。結果を表 - 4 に示す。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 6 >

原料 1 , 4 B G にアンモニアを窒素原子換算濃度で 1 0 . 0 重量 p p m 含む 1 , 4 B G を用いた以外は、実施例 1 3 と同様にした。

T H F を含む留出液 2 6 8 . 4 g をガラス製の貯槽に抜き出し、フラスコ反応器内に残液 3 1 . 6 g (残液中の副生固形物量 6 7 . 1 m g) を得た。結果を表 - 4 に示す。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 ~ 9 と比較例 1 ~ 3 とから、本発明の窒素含有化合物を特定量含有する 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物は、加熱による T H F の発生量を抑制でき、P B T 製造時に原料として用いた場合の熱安定性が高い 1 , 4 B G 含有組成物であることがわかる。

また、本発明の 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物を使って P B T を製造する実施例 1 0 ~ 1 2 は比較例 4 よりも T H F 転化率を抑制できることがわかる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の 1 , 4 - ブタンジオール含有組成物を使ってテトラヒドロフランを製造する参考例 2 ~ 4 は参考例 1 に対して T H F 化量が同等であり触媒劣化が無いことが分か

10

20

30

40












50

る。一方、塩基性の高いアンモニアを添加した参考例 7 ~ 9 は、窒素化合物量の増加に伴って T H F 化量が減少し、触媒が劣化することが分かる。参考例 5、6、10 より反応温度を上げてても同様である。更に、実施例 13、比較例 5、6 から本発明の 1、4 - ブタンジオール含有組成物を用いてテトラヒドロフランを製造すると固形物の生成が抑制できることが分かる。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

表-1

	1,4-ブタンジオール含有組成物					THF生成量 (重量ppm)
	アミド化合物			1,4-BG濃度 (重量%)	pH	
	名称	構造	含有量 (重量ppm)※			
実施例1	アセトアミド		5	99.6	5.6	800
実施例2	2-ピロリドン		1.2	99.6	5.5	2998
実施例3	2-ピロリドン		5	99.6	5.5	2180
実施例4	2-ピロリドン		21	99.6	5.5	978
実施例5	2-ピロリドン		50	99.6	5.5	2109
実施例6	N-メチルピロリドン		1.2	99.6	5.5	4020
実施例7	N-メチルピロリドン		5	99.6	5.5	1300
実施例8	N-メチルピロリドン		21	99.6	5.5	704
実施例9	N-メチルピロリドン		50	99.6	5.5	1335
比較例1	無し	-	(検出限界以下)	99.6	5.5	6800
比較例2	N-メチルピロリドン		0.5	99.6	5.5	12507
比較例3	2-ピロリドン		0.1	99.6	5.5	7773

※:窒素原子換算での含有量

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

【表 2】





表-2

	生成ポリマー	アミド化合物含有量 (重量ppm)※	原料1,4-ブタジ オール含有組成物に おける1,4-BG濃 度(重量%)	原料1,4-ブタ ジオール含有 組成物のpH	THF転化率 (%)	生成ポリマーの着 色度
実施例10	PBT	4	99.4	5.5	63.7	2.2 (color-b)
実施例11	PBT	6.6	99.4	5.5	-	2.9 (color-b)
実施例12	PBT	20.2	99.4	5.5	64.6	3.3 (color-b)
比較例4	PBT	- (検出限界以下)	99.4	5.5	78.6	-

※:窒素原子換算での含有量

【表3】

表-3

	1,4-ブタンジオール含有組成物					THF生成量 (重量ppm)
	アミド化合物			L,4-BG濃度 (重量%)	pH	
	名称	構造	含有量 (重量ppm)※1			
参考例1	無し	-	-(検出限界以下)	99.6	5.5	1003
参考例2	2-ピロリドン		40	99.6	5.5	1100
参考例3	2-ピロリドン		60	99.6	5.5	1146
参考例4	2-ピロリドン		80	99.6	5.5	1290
参考例5 ※2	無し	-	-(検出限界以下)	99.6	5.5	57000
参考例6 ※2	2-ピロリドン		40	99.6	5.5	66000
参考例7	アンモニア	NH ₃	40	99.6	5.5	709
参考例8	アンモニア	NH ₃	60	99.6	5.5	614
参考例9	アンモニア	NH ₃	80	99.6	5.5	90
参考例10	アンモニア	NH ₃	40	99.6	5.5	10200

※1:窒素原子換算での含有量 ※2:反応温度140℃

【0066】

10

20

30

【表 4】

表-4

	原料液組成			反応結果								
	1, 4BG濃度 (重量%)	窒素濃度 (重量ppm-原料液に對し)	窒素由来	留出液組成		THIF收率 (%)	THIF生成速度 (g/hr)	留出率 (%)	反応器残液組成			
				THIF濃度 (重量%)	水分濃度 (重量%)				窒素濃度 (重量ppm)	水分濃度 (重量%)	副生固形物收率 (重量ppm)	副生固形物收率 / THIF收率
実施例13	99.7	10	2P	80.0	19.6	88.8	61.2	88.6	87.7	5.8	3	3
比較例5	99.7	0.1以下	2P	78.8	19.9	86.3	87.5	88.4	0.1以下	1.7	47	54
比較例6	99.7	10	NH ₃ 25%-水溶液	78.9	19.6	88.1	68.0	89.5	0.5	7.9	67	76

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 幸太
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 鈴木 隆行
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 松園 真一郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開昭56-029534(JP,A)
特開2008-101143(JP,A)
特公昭49-032795(JP,B1)
特開2009-077719(JP,A)
特開2008-045117(JP,A)
特開2007-197654(JP,A)
特開昭48-026712(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C07C | 31/20 |
| C07C | 29/94 |
| C08G | 63/78 |