

(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2011-512339

(P2011-512339A)

(43) 公表日 平成23年4月21日 (2011.4.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 67/08 (2006.01)</b>	C O 7 C 67/08	4 H O O 6
<b>C O 7 C 69/675 (2006.01)</b>	C O 7 C 69/675	4 H O 3 9
C O 7 C 59/105 (2006.01)	C O 7 C 59/105	
C O 7 C 51/367 (2006.01)	C O 7 C 51/367	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-546284 (P2010-546284)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年1月29日 (2009.1.29)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月16日 (2010.9.16)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051000		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/100989		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年8月20日 (2009.8.20)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	08101692.5		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成20年2月15日 (2008.2.15)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 6-ヒドロキシカプロン酸エステルの製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、酸素又は酸素を含有するガス混合物を用いたシクロヘキサンからシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンへの酸化の際に生じる副生成物混合物から6-ヒドロキシカプロン酸エステルを製造する改善された方法に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

6 - ヒドロキシカプロン酸エステルの製造方法であって、その際、

a) シクロヘキサンを、分子状酸素又は分子状酸素及び反応条件下で不活性なガスとからの混合物で反応混合物へと酸化し、該反応混合物は、主成分としてシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、未反応のシクロヘキサン、6 - ヒドロペルオキシカプロン酸、6 - ヒドロキシカプロン酸、5 - ホルミル吉草酸及び 4 ~ 6 個の炭素原子を有する、 - ジカルボン酸を含有し、

b) 工程 a) からの反応混合物を、水の添加後に、シクロヘキサン及び該シクロヘキサンの化合物を含有する有機相と、カルボン酸を含有する水性相とに分離し、

c) b) からの水性相を接触水素化し、

d) 水性相中に含有されるカルボン酸を、1 ~ 10 個の C 原子を含有するアルコールと反応させて相応するカルボン酸エステルを形成し、

e) 工程 d) からのエステル化混合物から、蒸留によって 6 - ヒドロキシカプロン酸を取得し、

その際、工程 c) での接触水素化に際して、少なくとも 5 - ホルミル吉草酸を 6 - ヒドロキシカプロン酸へと水素化する、6 - ヒドロキシカプロン酸エステルの製造方法。

**【請求項 2】**

工程 a) を触媒の存在下で実施する、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

工程 a) を触媒の不存在下で実施する、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**

工程 c) で 5 - ホルミル吉草酸以外に 6 - ヒドロペルオキシカプロン酸も 6 - ヒドロキシカプロン酸へと水素化する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 5】**

工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相を、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノン残留量の除去のために、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素で抽出する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 6】**

6 - ヒドロペルオキシカプロン酸及び 6 - ヒドロキシカプロン酸を、工程 b) の水性相から有機不活性溶媒で水相から抽出する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 7】**

工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相を、水の留去によって濃縮し、且つ固体の形で沈殿するカルボン酸を分離する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 8】**

工程 c) での水素化を、Pt、Pd 及び Rh を、これらが単独の触媒成分である限りにおいては除外した、周期表の第 7 族 ~ 第 12 族の少なくとも 1 つの金属を含有する触媒の存在下で実施する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 9】**

工程 c) での水素化のための触媒金属として、ルテニウム、ニッケル、コバルト、レニウム及び銅の群から選択される少なくとも 1 つの金属を使用する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 10】**

工程 c) での水素化を、100 ~ 200 の温度及び 1 ~ 100 bar の圧力で実施する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

発明の詳細な説明

10

20

30

40

50

本出願は、酸素又は酸素を含有するガス混合物を用いたシクロヘキサンからシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンへの酸化の際に生じる副生成物混合物から 6 - ヒドロキシカプロン酸エステルを製造する改善された方法に関する。

【 0 0 0 2 】

6 - ヒドロキシカプロン酸及び 6 - ヒドロキシカプロン酸のエステルは、 $\epsilon$ -カプロラク톤に環化され得る。 $\epsilon$ -カプロラク톤もしくはそこから重付加によって形成されるポリカプロラク톤は、ポリウレタンの製造に役立つ。

【 0 0 0 3 】

シクロヘキサンからシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンへの酸化を、触媒としてのコバルト化合物の存在下で一段階、又は二段階のいずれかで実施することが公知である。

10

【 0 0 0 4 】

二段階の運転モードの場合、第 1 の工程では触媒なしで処理される。その際に形成されるシクロヘキシルヒドロペルオキシドは、Arpentinier 他により The technology of catalytic oxidations, Editions Technip 2001, page 227, paragraphs 1 and 3 の中で記載されているように、第 2 の工程でコバルト触媒の存在下でシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンへと変換される。

【 0 0 0 5 】

DE - A 2 3 5 8 4 6 0 から、水性溶媒又は有機溶媒中に溶解されたシクロヘキシルヒドロペルオキシドを貴金属触媒の存在下でシクロヘキサノールへと水素化することもすでに公知である。

20

【 0 0 0 6 】

DE - A 1 9 5 1 2 5 0 及び EP - B 8 4 7 9 7 9 は、どのように二段階のシクロヘキサノール製造の生成物から 6 - ヒドロキシカプロン酸を取得することができるのかを教示している。このためにシクロヘキサンが液相中で触媒の不存在下で酸化される。EP - B 8 4 7 9 7 9 の実施例 1、第 1 9 行目及び実施例 3、第 4 7 行目及び段落番号 [ 0 0 0 5 ] において、"semi aldehyde adipique"又は"acide formyl - 5 - valerique"との用語で記載されるような、主にシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン及び酸化による一連の生成物、例えば 6 - ヒドロペルオキシカプロン酸、6 - ヒドロキシカプロン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸及び 5 - ホルミル吉草酸も含有する酸化排出物が水と混ぜられる。その時に二相の反応混合物は、有機相と水性相とに分離される。

30

【 0 0 0 7 】

有機相は、すでに記載した、金属化合物による脱過酸化(Deperoxidation)によって又は接触水素化によってシクロヘキサノールとシクロヘキサノンとに変化させられる。

【 0 0 0 8 】

水相は、6 - ヒドロペルオキシカプロン酸以外に 6 - ヒドロキシカプロン酸、5 - ホルミル吉草酸、アジピン酸、コハク酸及びグルタル酸を含有する。

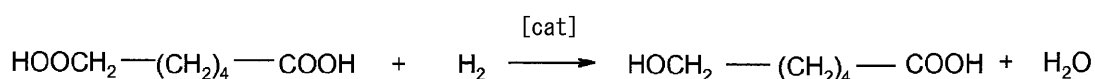
【 0 0 0 9 】

6 - ヒドロペルオキシカプロン酸を 6 - ヒドロキシカプロン酸に変化させるために、水相は、DE - A 1 9 5 1 2 5 0 に従って、パラジウム - 、ロジウム - 又は白金触媒の存在下で 1 5 ~ 1 3 0 、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 及び 2 ~ 2 0 b a r の圧力で水素化される。

40

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



【 0 0 1 1 】

上述の金属は、担体、例えば Si O 2 、 Al 2 O 3 、活性炭又はアルミノケイ酸塩に施

50

与されていてよい。三つの実施例においては、パラジウム 10 質量 % を活性炭上に含有する担持触媒を用いて処理される。

【0012】

DE-A 195 1250 に従った 6 - ヒドロペルオキシカブロン酸の水素化に際しての欠点は、水相中に含有される 5 - ホルミル吉草酸が、15 ~ 130 及び 2 ~ 20 bar では上述の貴金属触媒の存在下で完全には 6 - ヒドロキシカブロン酸へと水素化されないことである。6 - ヒドロキシカブロン酸のエステル化及び引き続き蒸留精製の際に、6 - ヒドロキシカブロン酸エステル、5 - ホルミル吉草酸エステル及びそれらのアセタールとからの混合物が得られる。なぜなら、全てのエステルは非常に似ている蒸気圧を有しているからである。ホルミル吉草酸エステルの完全な蒸留分離は、高いエネルギーコストと結び付いた、蒸留の高い煩雑性を伴ってのみ可能とされる。

10

【0013】

それゆえ 6 - ヒドロペルオキシカブロン酸及び 5 - ホルミル吉草酸を高い収率で 6 - ヒドロキシカブロン酸へと水素化することのできる水素化触媒及び水素化条件を提供する課題が存在していた。

【0014】

この課題は、

- a) シクロヘキサンを、分子状酸素又は分子状酸素及び反応条件下で不活性なガスとからの混合物で反応混合物へと酸化し、該反応混合物は、主成分としてシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、未反応のシクロヘキサノン、6 - ヒドロキペルオキシカブロン酸、6 - ヒドロキシカブロン酸、5 - ホルミル吉草酸及び 4 ~ 6 個の炭素原子を有する、 - ジカルボン酸を含有し、
- b) 工程 a) からの反応混合物を、水の添加により、シクロヘキサン及び該シクロヘキサンの化合物を含有する有機相と、カルボン酸を含有する水性相とに分離し、
- c) b) からの水性相を接触水素化し、
- d) 水性相中に含有されるカルボン酸を、1 ~ 10 個の C 原子を含有するアルコールと反応させて相応するカルボン酸エステルを形成し、
- e) 工程 d) からのエステル化混合物から蒸留によって 6 - ヒドロキシカブロン酸エステルを取得し、

20

その際、工程 c) での接触水素化に際して、少なくとも 5 - ホルミル吉草酸を 6 - ヒドロキシカブロン酸へと水素化する、6 - ヒドロキシカブロン酸エステルの製造方法によって解決される。

30

【0015】

本発明による方法は、工程 a) が触媒の存在下で実施される場合に好ましい。

【0016】

本発明による方法は、工程 a) が触媒の不存在下で実施される場合に好ましい。

【0017】

本発明による方法は、工程 c) で 5 - ホルミル吉草酸以外に 6 - ヒドロペルオキシカブロン酸も 6 - ヒドロキシカブロン酸へと水素化される場合に好ましい。

【0018】

本発明による方法は、工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相が、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノン残留量の除去のために、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素で抽出される場合に好ましい。

40

【0019】

本発明による方法は、6 - ヒドロペルオキシカブロン酸及び 6 - ヒドロキシカブロン酸が、工程 b) の水性相から有機不活性溶媒で水相から抽出される場合に好ましい。

【0020】

本発明による方法は、工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相が、水の留去によって濃縮され、且つ固体の形で沈殿するカルボン酸が分離される場合に好ましい。

【0021】

50

本発明による方法は、工程 c) での水素化が、Pt、Pd 及び Rh を（これらが単独の触媒成分である限りにおいては）除外した、周期表の第 7 族～第 12 族の少なくとも 1 つの金属を含有する触媒の存在下で実施される場合に好ましい。

【0022】

本発明による方法は、工程 c) での水素化のための触媒金属として、ルテニウム、ニッケル、コバルト、レニウム及び銅の群から選択された少なくとも 1 つの金属が使用される場合に好ましい。

【0023】

本発明による方法は、工程 c) での水素化が、100～200 の温度及び 1～100 の圧力で実施される場合に好ましい。

【0024】

本発明による方法の場合、工程 b) の有機相から、なおシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンも取得されることができる。シクロヘキサンからのシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンの 2 段階の製造は公知である。Arpentinier 他、The technology of catalytic oxidation, Edition Technip 2001, page 227, third paragraph から、第 1 の工程でヒドロペルオキシドが製造されることがわかる。その際、触媒の不存在下で処理される。第 2 の工程で、分離されたシクロヘキシルヒドロペルオキシドは、助触媒の存在下でシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンとに分解される。該方法は、4～5% のシクロヘキサノン変換率、82～86% の範囲内のシクロヘキサノール/シクロヘキサノン選択率及び 0.4 のシクロヘキサノール/シクロヘキサノン比で処理される。

【0025】

DE - A 1 9 5 1 2 5 0、第 2 頁、第 2 段落から、シクロヘキサンの無触媒酸化を、その表面がヒドロペルオキシドの分解を触媒しない装置で、短い滞留時間及び比較的低い温度で実施することが公知である。

【0026】

FR - A 1 5 0 5 3 6 3 は、第 4 頁、左側、第 2 段落で、シクロヘキサンの無触媒酸化の方法を内容として含んでいる。その際、シクロヘキサンは、その酸素含有率が 13～14 体積パーセントに減少された空気酸化される。170～180 及び 18 bar の圧力にて、ポリリン酸塩で不動態化された非被酸化性鋼からの装置中で処理される。酸化は、酸化生成物が、シクロヘキサンより高い沸点を有する生成物 4 質量% を含有すると同時に終わられる。

【0027】

シクロヘキサンに対して 0.1～300 ppm、有利には 0.1～200 ppm、特に有利には 0.1～100 ppm の脱過酸化触媒の存在下で得られたシクロヘキサンの酸化生成物を使用することも可能である。脱過酸化触媒として、シクロヘキサン中に酸化条件下で溶解するコバルト化合物が適している。このための例は、カルボン酸のコバルト塩、例えばナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト又はオクタン酸コバルトである。酸化触媒の含量が上昇するにつれて、酸化排出物中のヒドロペルオキシドの含量は減少する。

【0028】

シクロヘキサンの無触媒酸化は、シクロヘキサンの触媒酸化と比べて有利である。

【0029】

本発明による方法において、工程 b) で、シクロヘキサン酸化の酸化排出物は、DE - A 1 9 5 1 2 5 0 に記載されるように、水と混合される。本発明による方法に従って、このためにシクロヘキサン非触媒酸化からの排出物が使用される。しかしながら、シクロヘキサン触媒酸化からの排出物も可能である。

【0030】

酸化排出物は、シクロヘキサンの留去によって濃縮されることができる。酸化排出物は、場合によりシクロヘキサンの一部を留去した後に、シクロヘキサンより重い酸化された生成物に対して、ヒドロペルオキシドを少なくとも 10 質量%、有利には少なくとも 30 質量%、特に有利には少なくとも 50 質量% 含有する。

## 【 0 0 3 1 】

シクロヘキサン酸化の酸化排出物は、DE - A 1 9 5 1 2 5 0 に記載の通り、液相中で、場合によりシクロヘキサンを留去した後に、5 ~ 1 0 0 、有利には1 5 ~ 3 0 の温度で、自生圧力のもと又は圧力をかけて、選択された温度が共沸混合物の水/シクロヘキサンの沸点を上回る場合に不活性ガスによって、酸化排出物の量に対して0 . 0 1 ~ 1 0 倍の量の水と混ぜられる。

## 【 0 0 3 2 】

酸化排出物は、水の添加後に2つの液相に分かれる。シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン及び変換されなかったシクロヘキサノンを含む有する有機相。更に、6 - ヒドロペルオキシカプロン酸、5 - ヒドロキシ吉草酸、6 - ヒドロキシカプロン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸及び5 - ホルミル吉草酸、1 ~ 6 個の炭素原子を有するモノカルボン酸、1 , 2 - 及び1 , 4 - シクロヘキサンジオール及び多数の少量の更なる副生成物を含む水相。

## 【 0 0 3 3 】

2 相の液体反応混合物は、本発明による方法の工程 b ) で、液体有機相と液体水相とに分離される。

## 【 0 0 3 4 】

酸化排出物と水との反応及び引き続く相分離は、不連続的又は連続的、有利には連続的に実施されることができる。

## 【 0 0 3 5 】

工程 b ) で分離された液体有機相は、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノンの製造のために後処理されることができる。そのために工程 b ) からの液体有機相は、金属化合物による脱過酸化によって又は接触水素化によってシクロヘキサノールとシクロヘキサノンとからの混合物に変化させられる。

## 【 0 0 3 6 】

シクロヘキシルヒドロペルオキシドからシクロヘキサノール及びシクロヘキサノンへの脱過酸化に際して、液体有機相は金属化合物 1 ~ 3 0 0 p p m と混ぜられる。この際に有利なのは、カルボン酸のコバルト塩、例えばナフテン酸コバルト又はオクタン酸コバルトである。1 2 0 ~ 2 0 0 及び該系の自生圧力又は不活性ガスによって生成される 5 b a r までの圧力で処理される。

## 【 0 0 3 7 】

脱過酸化は、不連続的に、有利にはしかし、連続的に実施されることができる。

## 【 0 0 3 8 】

シクロヘキシルヒドロペルオキシドからシクロヘキサノール/シクロヘキサノン混合物への水素化は、DE - A 2 3 5 8 4 6 0 に従って、元素のルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の周期表の第 8 副族の貴金属を基礎とする、微細に分散された、懸濁された触媒の存在下で行われる。有利なのは、元素のパラジウム、ロジウム及び白金である。水素化は、2 0 ~ 1 8 0 、殊に 5 0 ~ 1 0 0 の温度で実施される。水素分圧は、その際、0 . 1 ~ 5 0 a t 、有利には 1 0 a t 、殊に 1 ~ 2 a t である。1 2 個の実施例において、活性炭上の P d 1 0 % 、活性炭上の P d 4 . 1 % + P t 1 . 1 % 、A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上の P d 5 % 及び S i O <sub>2</sub> 上の P d 1 % が懸濁された形で使用されていた。3 0 ~ 6 0 及び水素分圧 1 a t で、溶媒としてのシクロヘキサン中で水素化されていた。

## 【 0 0 3 9 】

FR - A 1 5 0 5 3 6 3 に従って、第 2 頁、右欄、最終段落で、溶媒としてのシクロヘキサン中でのシクロヘキシルヒドロペルオキシドの接触水素化のために、パラジウム、ロジウム、レニウム及びニッケルを基礎とする、有利にはパラジウム及びロジウムの触媒が使用される。該金属は、酸性又は中性の担体上に施与される。このような担体の例は、例えば活性炭、S i O <sub>2</sub> 又は A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> である。8 0 ~ 1 0 0 及び 1 0 ~ 2 0 b a r で水素化される。該水素化前に、反応混合物に水が添加される。1 0 0 を上回ると、不所望な

10

20

30

40

50

副反応が増大する。

【0040】

該水素化は、反応器中又は複数の連続して接続された反応器中で実施されることができ  
る。FR-A1505363での有利な一実施態様においては、固定床担持触媒を含有す  
る塔内で処理される。

【0041】

水素化は、不連続的に、有利にはしかし、連続的に実施されることができ  
る。

【0042】

本発明による方法に従って工程b)で分離される水性相は、主生成物として6-ヒドロ  
ペルオキシカプロン酸、6-ヒドロキシカプロン酸、5-ヒドロキシ吉草酸、1,2-及  
び1,4-シクロヘキサジオン、1,2-及び1,4-シクロヘキサジオール、1~  
6個の炭素原子を有するカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸及び5-ホルミ  
ル吉草酸を含有する。この水性相は、6-ヒドロキシカプロン酸を製造する接触水素化の  
ために直接使用されることができ  
る。

10

【0043】

場合により本発明による方法の工程b)での相分離に際して水性相から分離されなかつ  
た残留量のシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノ  
ンが、しかしながら場合により、後になってからの抽出によって取り除かれることができ  
る。抽出剤として、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素、例えばn-オクタン、ドデカ  
ン、ヘキサン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオ  
クタン、シクロドデカン又はこれらの化合物の混合物が使用されることができ  
る。抽出剤としてシクロヘキサンが使用される場合、抽出物は、本発明による方法の工程b)からの  
シクロヘキサン相と直接合  
一されることができ  
る。

20

【0044】

水性相中の副生成物割合を下げる更なる可能性は、水相を濃縮することである。それは  
ヒドロペルオキシカプロン酸のいかなる熱分解も引き起こさないために、50より低い  
温度で、且つ減少された圧力で実施される。水相の濃縮に際して、ジカルボン酸、殊にア  
ジピン酸が水性相から沈殿する。それらは濾過又は遠心分離によって分離されることがで  
きる。ジカルボン酸の一部及び、その際、なかでもアジピン酸を該方法のこの箇所で分離  
することが好ましい。他の場合には、本発明による方法の工程d)で、ジカルボン酸の全  
体量は低分子量のアルコールとジカルボン酸エステルへと変換される。

30

【0045】

しかしながら、本発明による方法の工程e)でアジピン酸ジエステルを、相応する6-  
ヒドロキシカプロン酸エステルから引き続き蒸留分離することは、高いエネルギー使用と  
結び付いている。

【0046】

しかしながら、6-ヒドロペルオキシカプロン酸及び6-ヒドロキシカプロン酸を有機  
溶媒により水性相から抽出し、次いで該有機抽出物を接触水素化のために使用すること  
も可能である。水素化条件下で不活性の溶媒として、US-A3277168及びDE-A  
1951250、第5頁に従って、4~10個の炭素原子を有するアルカノール、5~8  
個の炭素原子を有するシクロアルカノール、2~8個の炭素原子を有するアルカンカルボ  
ン酸のエステル及び1~9個の炭素原子を有するアルカノールが考慮に入れられる。

40

【0047】

更に、6-ヒドロペルオキシカプロン酸を、シクロヘキシルヒドロペルオキシドの場合  
のように、コバルト化合物の添加によって6-ヒドロキシカプロン酸へと脱過酸化し、且  
つ得られた反応混合物を引き続き水素化することが可能である。

【0048】

同様に、脱過酸化された反応混合物から6-ヒドロキシカプロン酸及び5-ホルミル吉  
草酸を抽出し、且つ該抽出物を水素化に供給することも可能である。

【0049】

50

本発明による水素化のために、水中又は抽出剤として挙げられた有機溶媒中に溶解された、6-ヒドロペルオキシカプロン酸及び/又は5-ホルミル吉草酸が適している。

【0050】

本発明による方法の工程c)での接触水素化のために、周期表の第7族～第12族の少なくとも1つの金属、例えばルテニウム、ニッケル、コバルト、鉄、レニウム、イリジウム、銅、オスミウム及び亜鉛を含有する触媒が用いられ、その際、パラジウム、白金及びロジウムは、これらが単独の触媒成分である限りにおいては除外されている。

【0051】

その際、有利なのは、金属のルテニウム、ニッケル、コバルト、レニウム及び銅である。これらの金属は、金属の形でも、例えば酸化物及び硫化物といった、それらの化合物の形でも使用されることができる。

10

【0052】

更に有利なのは、周期表の第7族～第12族の少なくとも2つの金属からの混合物又は合金である。例示的に挙げられるのは、パラジウム/レニウム、白金/レニウム及びコバルト/銅である。

【0053】

更に良く適しているのは、いかなる担体も含有せず、且つ金属、金属酸化物又はそれらの混合物から成る、いわゆる非担持触媒である。その際、有利なのは、鉄-及び殊にコバルト-非担持触媒である。

【0054】

20

該金属又は金属化合物は、担体なしで使用されることができる。しかしながら有利には、該金属又は金属化合物は、例えば $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $HfO_2$ 、カーボン、ゼオライト又はそれらの混合物といった担体上に施与される。これらの担持触媒は、例えばストランド、タブレット又はリングといった様々な最終仕上げ形状において使用されることができる。

【0055】

銅、ニッケル及びコバルトは、有利にはラネーニッケル、ラネー銅又はラネーコバルトの形で使用されることができる。ラネー触媒も、全ての公知の最終仕上げ形状において、例えばタブレット、ストランド又はグラニュールとして使用されることができる。適したラネー銅触媒は、例えば、WO-A 99/03,801に記載されているラネー銅ナゲットである。

30

【0056】

更に、本発明による方法の工程c)での水素化のために特に適しているのは、二酸化チタン成形体に担持されたルテニウムを含有する触媒であり、その際、該二酸化チタン成形体は、二酸化チタンを、成形体へと成形する前又は成形した後に、該二酸化チタンが難溶性である酸0.1～30質量%で処理することによって得られる。

【0057】

触媒活性ルテニウムは、自体公知の方法に従って、有利には担体材料として予め作製された $TiO_2$ に施与される。

【0058】

40

ルテニウムを含有する触媒での使用のために有利には適した二酸化チタン担体は、DE-A 19738464に相応して、二酸化チタンを、成形体に成形前又は成形後に、二酸化チタンに対して、該二酸化チタンが難溶性である酸0.1～30質量%で処理することによって得られる。有利には、アナターゼ変態の二酸化チタンが使用される。このような酸として、例えばギ酸、リン酸、硝酸、酢酸及びステアリン酸が適している。

【0059】

活性成分ルテニウムは、ルテニウム塩溶液の形で、そのようにして得られた二酸化チタン担体上に1回又は複数回の浸漬段階で施与されることができる。

【0060】

引き続き、浸漬された担体は乾燥され、且つ場合により焼かれる。しかしながら、ル

50



テニウム塩溶液からのルテニウムを、有利には炭酸ナトリウムにより、粉末として水性懸濁液中に存在する二酸化チタン上に析出することも可能である。析出された沈殿物は洗浄され、乾燥され、場合によりか焼され、且つ形作られる。更に、揮発性のルテニウム化合物、例えばルテニウムアセチルアセトネート又はルテニウムカルボニルが気相に移行され、且つ自体公知の方法で担体に施与されることができ、このことは化学蒸着法と呼ばれる。

#### 【 0 0 6 1 】

そのようにして得られた、担持された触媒は、全ての公知の最終仕上げ形状において存在してよい。例えば、ストランド、タブレット又はグラニュールである。その使用前に、ルテニウム触媒前駆体は、水素含有ガスによる処理によって、有利には 100 を上回る温度で還元される。有利には、触媒はその使用前に本発明による方法において、0 ~ 50 の温度で、有利には室温で、酸素含有ガス混合物により、有利には空気 - 窒素混合物により不動態化される。触媒を酸化物の形で水素化反応器中に組み入れること、及び反応条件下で還元することも可能である。

10

#### 【 0 0 6 2 】

本発明により特に有利な触媒は、触媒活性金属及び担体とからの触媒の全質量に対して、0 . 1 ~ 10 質量%、有利には 2 ~ 6 質量%のルテニウム含有率を有する。本発明による触媒は、該触媒の全質量に対して、0 . 0 1 ~ 1 質量%の硫黄含有率を有してよく、その際、硫黄の測定はクーロメトリーにより行われる。

20

#### 【 0 0 6 3 】

ルテニウム表面は、その際、1 ~ 20 m<sup>2</sup> / g、有利には 5 ~ 15 m<sup>2</sup> / g であり、且つ BET 表面積 ( D I N 6 6 1 3 1 に従って測定 ) は、5 ~ 500 m<sup>2</sup> / g、有利には 50 ~ 200 m<sup>2</sup> / g である。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明による触媒は、0 . 1 ~ 1 m l / g の細孔容積を有する。更に、触媒は 1 ~ 100 N の切断強さによって際立っている。

#### 【 0 0 6 5 】

水素化触媒は、反応混合物中に懸濁されていてよい。有利なのは、触媒を水素化反応器中に固定床として配置することである。水素化は、不連続的に又は有利には連続的に実施されることができる。反応混合物は、その際、アップフローモード又はダウンフローモードにおいて触媒上に導通させてよい。

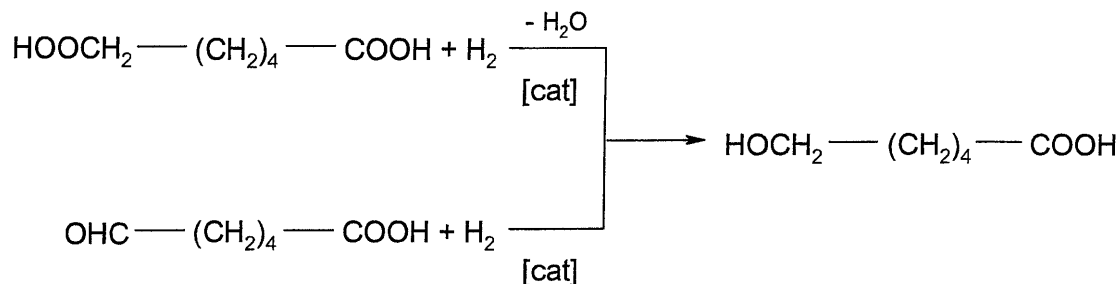
30

#### 【 0 0 6 6 】

水素化の出発混合物中には、2つの異なる化合物、6 - ヒドロペルオキシカブロン酸及び 5 - ホルミル吉草酸が含まれており、そのいずれも 6 - ヒドロキシカブロン酸に水素化されるべきである。一方のケースではヒドロペルオキシ基が、他方のケースではアルデヒド基が水素化されなければならないので、2つの化合物の最適な水素化条件は区別される。

#### 【 0 0 6 7 】

##### 【 化 2 】



40

#### 【 0 0 6 8 】

ヒドロペルオキシカブロン酸は、純粋に熱的にも、しかし水素化の場合より低い選択率

50

で6 - ヒドロキシカプロン酸へと移行し得るので、それはDE - A 1 9 5 1 2 5 0に従ってパラジウム - 、ロジウム - 又は白金触媒の存在下で1 5 ~ 1 3 0 、好ましくは5 0 ~ 1 0 0 で、つまり適度な温度で水素化されることができる。

【0 0 6 9】

比較例は、DE - A 1 9 5 1 2 5 0における6 - ヒドロペルオキシカプロン酸水素化の条件下で水素化されないか又はほとんど水素化されないことを示している。このために、より高い温度及び圧力が必要とされる。

【0 0 7 0】

本発明による方法の工程c)での水素化は、唯一の反応器中又は2つの連続して接続された反応器中で実施されることができる。2つの反応器が使用される場合、両反応器は、10

【0 0 7 1】

更に、水素化を、唯一の触媒が充填されている唯一の反応器中で、反応器中での水素化温度が所望の温度範囲内で上昇するように実施することも可能である。

【0 0 7 2】

本発明による方法の工程c)での水素化は、工程a)で触媒の存在下又は不存在下で処理されたか否かとは無関係に、1 0 0 より高い~ 2 0 0 の温度で、有利には1 2 0 ~ 1 8 0 で、特に有利には1 3 0 ~ 1 7 0 で行われる。水素分圧は、その際、1 ~ 1 0 0 b a r、有利には2 ~ 8 0 b a r、特に有利には5 ~ 6 0 b a rである。20

【0 0 7 3】

本発明による方法の工程a)で、触媒なしに酸化された出発化合物が使用される。しかしながら、触媒の使用は工程a)でも可能である。触媒、例えばカルボン酸コバルトが使用される場合、6 - ヒドロキシカプロン酸以外に、ごく少量の6 - ヒドロペルオキシカプロン酸が生じる。次いで、この場合、主として5 - ホルミル吉草酸の水素化が本発明による方法の工程c)に従って行われる。

【0 0 7 4】

本発明による方法の工程d)に従ったエステル化のために変換されるべきカルボン酸 - 6 - ヒドロキシカプロン酸及び4 ~ 6 個の炭素原子を有する、 $\alpha$  - ジカルボン酸 - のために、一般に、1 ~ 1 2 個のC原子を有するアルカノール、5 ~ 7 個のC原子を有するシクロアルカノール、7 ~ 8 個のC原子を有するアルカノール又は6 ~ 9 個のC原子を有するフェノールが考慮に入れられる。その際、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n - 又はi - ブタノール又はn - ペタノール又はi - ペタノール又は該アルコールの混合物も、しかし有利には、1 ~ 4 個のC原子を有するアルコール、特に有利にはメタノールも使用されることができる。6 - ヒドロキシカプロン酸エステル及びアジピン酸ジエステルにおけるエステル基は、同じであるか又は異なっていてよく、しかしながら有利には、それらは同じである。30

【0 0 7 5】

本発明による方法の工程c)から得られる生成物は、一般的に2 0 ~ 8 0 %の含水率を有する水溶液である。エステル化反応は、水が生じる平衡反応であるので、殊に、例えばメタノールによるエステル化に際して、存在する水を反応前に、なかでも該エステル化反応中に水が、例えば共沸により取り除かれることができない場合に除去することが重要である。脱水は、例えば膜系により、又は有利には蒸留装置において行うことができ、その際、1 0 ~ 2 5 0 、有利には2 0 ~ 2 0 0 、特に有利には3 0 ~ 2 0 0 及び1 ~ 1 5 0 0 m b a r、有利には5 ~ 1 1 0 0 m b a r、特に有利には2 0 ~ 1 0 0 0 m b a rの圧力で水が塔頂部を介して分離され、且つ高級ジカルボン酸が塔底部を介して分離される。その際、塔底温度は、有利には、塔底生成物が液状で取り出されることができるように選択される。塔の塔底部での含水率は、0 . 0 1 ~ 1 0 質量%、有利には0 . 0 1 ~ 5 質量%、特に有利には0 . 0 1 ~ 1 質量%であってよい。40

【0 0 7 6】

脱水された水素化排出物に、1～10個のC原子を有するアルコールが添加される。その際、メタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノール又は該アルコールの混合物、有利にはしかし、メタノールを一方では、又はC<sub>4</sub>-及びより高級なアルコール、殊に4～8個のC原子を有するアルコール及び有利にはn-又はi-ブタノール又はn-ペンタノール又はi-ペンタノールも他方では使用してよい。カルボン酸流に対するアルコールの混合比(質量比)は、0.1～30、有利には0.2～20、特に有利には0.5～10であってよい。

#### 【0077】

この混合物は、溶融物又は溶液として、カルボン酸がアルコールによりエステル化される反応器に達する。エステル化反応は、50～400、有利には70～300、特に有利には90～200で実施されることができる。外圧をかけてよいが、有利にはしかし、エステル化は該反応系の自生圧力下で行われる。その際、エステル化装置として1個の撹拌槽又は流管を使用してよく、又はそれぞれ複数のものを使用することも可能である。エステル化のために必要とされる滞留時間は、0.3～10時間、有利には0.5～5時間である。該エステル化反応は、触媒の添加なしに進められることができるが、有利にはしかし、反応速度の向上のために触媒が添加される。該触媒は、均一に溶解された触媒又は固体触媒であってよい。均一系触媒として例示的に挙げられるのは、硫酸、リン酸、塩酸、スルホン酸、例えばp-トルエンスルホン酸、ヘテロポリ酸、例えばタングストリン酸又はルイス酸、例えばアルミニウム化合物、バナジウム化合物、チタン化合物、ホウ素化合物である。有利なのは鉱酸、殊に硫酸である。カルボン酸溶融物に対する均一系触媒の質量比は、一般に0.0001～0.5、有利には0.001～0.3である。

#### 【0078】

固体触媒として、酸性又は超酸性の材料、例えば酸性及び超酸性の金属酸化物、例えばSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、層状ケイ酸塩又はゼオライトが適しており、それらは全て酸度を高めるために、鉱酸残基、例えばスルフェート又はホスフェートによりドーブされていてよく、又はスルホン酸基、又はカルボン酸基を有する有機イオン交換体が適している。固体触媒は固定床として配置されることができ、又は懸濁液として使用されることができる。

#### 【0079】

反応に際して形成された水は、目的に応じて連続的に、例えば膜を通して又は蒸留により取り除かれる。

#### 【0080】

本発明による方法の工程c)での水素化が、有機溶媒(6-ヒドロキシカプロン酸のための抽出剤)、例えばメチルシクロキサン中で実施された場合、エステル化はこの溶媒中で実施され、且つ反応水は相分離後に分離されることができる。

#### 【0081】

カルボン酸溶融物中に存在する遊離カルボキシル基の変換の完全性は、反応後に測定される酸価(mg KOH/g)により確認される。該酸価は、触媒として場合により添加された酸を差し引いて0.01～50、有利には0.1～10mg/KOHである。その際、該系に存在する全てのカルボキシル基が、使用されるアルコールのエステルとして存在している必要はなく、むしろ一部が、ヒドロキシカプロン酸のOH末端を有するダイマー又はオリゴマーのエステルの形で存在してよい。

#### 【0082】

本発明による方法の工程d)からのエステル化混合物は、膜系に又は有利には蒸留塔に供給される。エステル化反応のために触媒として溶解された酸が使用された場合、エステル化混合物は、目的に応じて塩基で中和され、その際、触媒の酸1当量につき1～1.5当量の塩基が添加される。塩基として、一般に、アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物、-炭酸塩、-水酸化物又は-アルコラート、又はアミンが実質的に又はエステル化アルコール中に溶解されて使用される。しかしながら、塩基性イオン交換体で中和してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0083】

塔が使用される場合、塔への供給は、有利には塔頂流と塔底流との間で行われる。塔頂部を介して、1 ~ 1500 mbar、有利には20 ~ 1000 mbar、特に有利には40 ~ 800 mbarの圧力及び0 ~ 150、有利には15 ~ 90及び殊に25 ~ 75の温度で、過剰のエステル化アルコール、水及び相応する低沸点物を取り出される。その際、低沸点物は、6 - ヒドロキシカプロン酸及びアジピン酸ジエステルより低い沸点を有する成分である。

## 【0084】

塔底物として、主として、使用されるアルコールとジカルボン酸、例えばアジピン酸及びグルタル酸、ヒドロキシカルボン酸、例えば6 - ヒドロキシカプロン酸とのエステル、並びにオリゴマーの及び遊離したもしくはエステル化された1, 2 - 及び1, 4 - シクロヘキサンジオールを含有するエステル混合物が得られる。水及び/又はアルコールの残留含分を、そのつど4質量%までエステル混合物中で許容することが意味を持ち得る。塔底温度は70 ~ 250、有利には80 ~ 220、特に有利には100 ~ 190である。

10

## 【0085】

本質的に水及びエステル化アルコールを含んでいない流は、更なる蒸留塔内に供給される。該塔は、10 ~ 300、有利には20 ~ 270、特に有利には30 ~ 250の温度及び1 ~ 1000 mbar、有利には5 ~ 500 mbar、特に有利には10 ~ 200 mbarの圧力で運転される。

20

## 【0086】

塔頂留分は、主として残留水及び残留アルコール、該アルコールとモノカルボン酸とのエステル、主としてヒドロキシカルボン酸、例えば6 - ヒドロキシカプロン酸、5 - ヒドロキシ吉草酸とのC<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> - モノカルボン酸エステル並びに、なかでもジカルボン酸、例えばアジピン酸、グルタル酸及びコハク酸とのジエステル、更にシクロヘキサンジオール、カプロラクトン及びバレロラクトンとから成る。

## 【0087】

上記成分は、一緒に塔頂部を介して分離されることができるか又は更なる有利な一実施態様においては、段階4の塔内で、主として残留水及び残留アルコール並びに上述の3 ~ 5個のC原子を有する構成成分を含有する塔頂流と、主として上述のC<sub>6</sub> - エステルの構成成分を含有する側流とに分離されることができ。

30

## 【0088】

主としてダイマー又はオリゴマーのエステル、シクロヘキサンジオール並びに詳細には定義されない、一部にはポリマー構成成分を含有する、6 - ヒドロキシカプロン酸ジエステル及びアジピン酸ジエステルのそれを上回る沸点を有する高沸点成分が、塔の回収部を介して分離される。

## 【0089】

カプロラクトン製造のために、主としてC<sub>6</sub> - 酸のエステルを含有する本発明による方法の工程d)からの流が使用される。そのために、この流は、蒸留塔から、主としてアジピン酸ジエステルを含有する流に塔頂部を介して、且つ主として6 - ヒドロキシカプロン酸エステルを含有する流に塔底部を介して分離される。該塔は、1 ~ 500 mbar、有利には5 ~ 350 mbar、特に有利には10 ~ 200 mbarの圧力及び80 ~ 250、有利には100 ~ 200、特に有利には110 ~ 180の塔底温度で運転される。その際、塔頂温度は相応して生じる。

40

## 【0090】

カプロラクトンの高い純度及び高い収率にとって大切なことは、6 - ヒドロキシカプロン酸エステルからの1, 2 - シクロヘキサンジオールの分離である。なぜなら、これらの成分は共沸混合物を共に形成するからである。

## 【0091】

0 ~ 40質量%のアジピン酸ジエステルを有する6 - ヒドロキシカプロン酸エステル流

50

は、気相中又は液相中でアルコール及びカプロラクトンへと変換されることができる。

【0092】

6 - ヒドロキシカプロン酸エステルの本発明による製造方法は、従来技術と比べて相当数の利点を有する：

5 - ホルミル吉草酸の水素化は、6 - ヒドロキシカプロン酸の収率を高める。なぜなら、通常では、6 - ヒドロキシカプロン酸からのみ相応するエステルが得られていたからである。更なる一利点は、本発明による方法の場合、6 - ヒドロキシカプロン酸エステルを5 - ホルミル吉草酸エステルからもはや分離する必要がないことである。

【0093】

そのうえ本発明による方法は、従来技術と比べて、アジピン酸の一部を水の蒸発後に水溶液から晶析させることができることによって簡素化され得る。更なる好ましい1つの可能性は、6 - ヒドロペルオキシカプロン酸及び6 - ヒドロキシカプロン酸を、有機溶媒による抽出によってアジピン酸から分離することである。それにより、蒸留による6 - ヒドロキシカプロン酸エステル / アジピン酸ジエステルの分離の負担が軽減される。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】シクロヘキサンから6 - ヒドロキシカプロン酸エステルを製造する各工程を示す図

【実施例】

【0095】

実施例（ガスクロマトグラフィーによる分析を実施した）：

DE - A 1 9 5 1 2 5 0 の実施例 1 に記載される方法と同じように、該特許文献の 1 b に従って得られる、ガスクロマトグラフィー分析により、なおホルミル吉草酸 4 . 5 % を含有する生成物 1 0 0 g を、水中に溶解し（5 0 質量 % の割合）、且つ 1 3 0 及び水素圧力 3 5 b a r にて攪拌式オートクレーブ中で、前もって水素により 2 5 0 で活性化された触媒上で水素化した（酸化物の形における触媒組成物：S i O<sub>2</sub> 上で N i O 2 3 %、C u O 8 %、M n<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 %）。1 0 h の反応時間後、5 - ホルミル吉草酸の含有率（水を含まずに計算）は 0 . 1 % に下がり、6 - ヒドロキシカプロン酸の含有率は、相応して約 4 % から約 6 4 % に上昇した。

【0096】

全てのその他の成分は、ほぼ変化しないままだった。この水素化排出混合物から、蒸留により水を除去し、硫酸 0 . 2 % 及びメタノール 2 0 0 g と混ぜ、且つ自生圧力下で 5 h のあいだ 1 3 0 に加熱した。冷却後、該硫酸を等モル量の炭酸ナトリウムで中和し、且つこの混合物を分留した。標準圧力にて、まずメタノールを、次いで水素を取り除き、その後、1 0 m b a r で、6 - ヒドロキシカプロン酸メチルエステルを含有する複数の留分を 9 9 . 2 % までの純度で得た。

【0097】

実施例 1 を、DE - A 1 9 5 1 2 5 0 の実施例 1 a ) に従った（仏国特許文献 1 4 9 1 5 1 8 に記載されるように製造された）水性抽出物を水素化に使用するという相違点を伴って繰り返した。水素化排出物中には、0 . 2 % の 5 - ホルミル吉草酸が存在していたが、しかし 6 - ヒドロペルオキシカプロン酸はもはや存在していなかった。6 - ヒドロキシカプロン酸の含有率は、実施例 1 におけるのと同様に約 6 4 % であった。更なる結果は表 1 を参照されたい。

【0098】

実施例 2 を繰り返した。水素化触媒として、酸化物状態において以下の組成を有する触媒を使用した：C o O 6 6 %、C u O 2 0 %、M n<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 %、更なる成分のアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物並びにリン酸化物。水素化は 1 5 0 で行った。結果は表 1 を参照されたい。

【0099】

実施例 2 を繰り返した。水素化触媒として活性炭上の R u （酸化物として計算して 5 %

10

20

30

40

50

)を使用した。水素化は130で行った。結果は表1を参照されたい。

【0100】

実施例2を繰り返した。水素化触媒として活性炭上のRe(酸化物として計算して6%)を使用した。水素化は155で実施した。結果は表1を参照されたい。

【0101】

【表1】

表1

実施例	水素化後の5-ホルミル吉草酸の残留率(%)	6-ヒドロキシメチルカプロン酸エステルの純度(%)
2	0,1	99,1
3	0,02	99,4
4	< 0,02	99,5
5	0,08	99,0

10

【0102】

比較例1:

実施例2を繰り返し、その際、カーボン触媒上のPd(PdOとして5%)により水素化した。ヒドロペルオキシドの含有率は、その後にゼロであったが、しかしながら、5-ホルミル吉草酸の含有率は3.9%にまでしか下がらなかった。エステル化及び蒸留後に、6-ヒドロキシカプロン酸メチルエステルを98.1%の最大純度で得た。

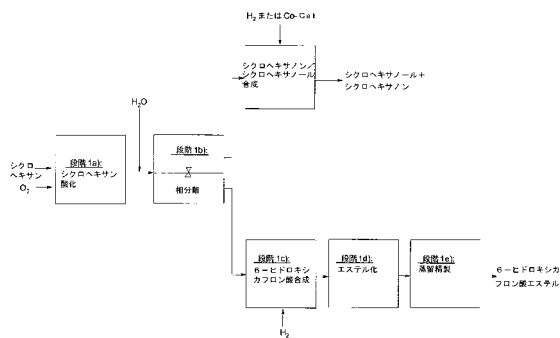
20

【0103】

比較例2:

DT-OS1951250からの実施例1を繰り返した。4.5%の5-ホルミル吉草酸の水素化前の出発含有率は、水素化後に無変化であった。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成21年10月22日(2009.10.22)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

6 - ヒドロキシカプロン酸エステルの製造方法であって、その際、

a) シクロヘキサンを、分子状酸素又は分子状酸素及び反応条件下で不活性なガスとからの混合物で反応混合物へと酸化し、該反応混合物は、主成分としてシクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、未反応のシクロヘキサン、6 - ヒドロペルオキシカプロン酸、6 - ヒドロキシカプロン酸、5 - ホルミル吉草酸及び4 ~ 6 個の炭素原子を有する、 - ジカルボン酸を含有し、

b) 工程 a) からの反応混合物を、水の添加後に、シクロヘキサン及び該シクロヘキサンの化合物を含有する有機相と、カルボン酸を含有する水性相とに分離し、

c) b) からの水性相を接触水素化し、

d) 水性相中に含有されるカルボン酸を、1 ~ 10 個の C 原子を含有するアルコールと反応させて相応するカルボン酸エステルを形成し、

e) 工程 d) からのエステル化混合物から、蒸留によって6 - ヒドロキシカプロン酸を取得し、

その際、工程 c) での接触水素化に際して、少なくとも5 - ホルミル吉草酸を6 - ヒドロキシカプロン酸へと水素化し、且つ工程 c) での水素化のための触媒金属として、ルテニウム、ニッケル、コバルト、レニウム及び銅の群から選択される少なくとも1つの金属を使用する、6 - ヒドロキシカプロン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

工程 a) を触媒の存在下で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) を触媒の不存在下で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

工程 c) で5 - ホルミル吉草酸以外に6 - ヒドロペルオキシカプロン酸も6 - ヒドロキシカプロン酸へと水素化する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相を、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノン残留量の除去のために、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素で抽出する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

6 - ヒドロペルオキシカプロン酸及び6 - ヒドロキシカプロン酸を、工程 b) の水性相から有機不活性溶媒で水相から抽出する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

工程 b) からのカルボン酸を含有する水性相を、水の留去によって濃縮し、且つ固体の形で沈殿するカルボン酸を分離する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

工程 c) での水素化を、100 ~ 200 の温度及び1 ~ 100 bar の圧力で実施する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/051000

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C51/367 C07C51/487 C07C67/08 C07C59/01 C07C69/675		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19 51 250 A1 (RHONE POULENC SA) 16 April 1970 (1970-04-16) cited in the application	1-8, 10
A	examples	9
A	US 6 063 958 A (CHEN KUANG-RUEI [TW]; HWANG JIH-DAR [TW]; CHEN SHU-HUI [TW]) 16 May 2000 (2000-05-16) the whole document	1-10
A	EP 0 847 979 A1 (RHONE POULENC FIBRES [FR] RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR]) 17 June 1998 (1998-06-17) cited in the application column 1, line 25 - line 29 column 2, line 53 - column 3, line 12 claims; examples	1-10
-/--		
<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 document 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
24 September 2009		02/10/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Österle, Carmen

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/051000

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 23 58 460 A1 (STAMICARBON) 30 May 1974 (1974-05-30) cited in the application the whole document	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/051000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1951250	A1	16-04-1970	AT 289747 B 10-05-1971
		BE 740144 A 10-04-1970	
		CA 921488 A1 20-02-1973	
		FR 1585375 A 16-01-1970	
		GB 1230732 A 05-05-1971	
		LU 59619 A1 10-04-1970	
		NL 6915010 A 14-04-1970	
US 6063958	A	16-05-2000	EP 1016645 A1 05-07-2000
			JP 3015018 B2 28-02-2000
			JP 2000204058 A 25-07-2000
EP 0847979	A1	17-06-1998	BR 9705520 A 02-05-2000
			CA 2222367 A1 12-06-1998
			CN 1184802 A 17-06-1998
			CZ 9703976 A3 17-06-1998
			DE 69707817 D1 06-12-2001
			DE 69707817 T2 04-04-2002
			FR 2757154 A1 19-06-1998
			ID 19137 A 18-06-1998
			JP 3059695 B2 04-07-2000
			JP 10175909 A 30-06-1998
			PL 323660 A1 22-06-1998
			RU 2186054 C2 27-07-2002
			SG 71738 A1 18-04-2000
			TW 473470 B 21-01-2002
			US 6015924 A 18-01-2000
DE 2358460	A1	30-05-1974	AR 196804 A1 19-02-1974
			AT 328422 B 25-03-1976
			BE 807706 A1 24-05-1974
			BG 27071 A3 15-08-1979
			CA 1049041 A1 20-02-1979
			CH 591409 A5 15-09-1977
			CS 177156 B2 29-07-1977
			DD 109610 A5 12-11-1974
			ES 420757 A1 16-03-1976
			FR 2207892 A1 21-06-1974
			GB 1399078 A 25-06-1975
			IL 43680 A 31-08-1976
			IN 140713 A1 11-12-1976
			IT 1008611 B 30-11-1976
			JP 1351073 C 28-11-1986
			JP 49093339 A 05-09-1974
			JP 61010455 B 29-03-1986
			PL 96710 B1 31-01-1978
DE 2358460	A1		SE 418496 B 09-06-1981
			US 3927108 A 16-12-1975
			YU 300973 A1 28-02-1982

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051000

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C51/367 C07C51/487 C07C67/08 C07C59/01 C07C69/675

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 51 250 A1 (RHONE POULENC SA) 16. April 1970 (1970-04-16) in der Anmeldung erwähnt	1-8, 10
A	Beispiele	9
A	US 6 063 958 A (CHEN KUANG-RUEI [TW]; HWANG JIH-DAR [TW]; CHEN SHU-HUI [TW]) 16. Mai 2000 (2000-05-16) das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 847 979 A1 (RHONE POULENC FIBRES [FR] RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR]) 17. Juni 1998 (1998-06-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 25 - Zeile 29 Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 12 Ansprüche; Beispiele	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Österle, Carmen

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051000

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 23 58 460 A1 (STAMICARBON) 30. Mai 1974 (1974-05-30) In der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1951250	A1	16-04-1970	AT 289747 B 10-05-1971
		BE 740144 A 10-04-1970	
		CA 921488 A1 20-02-1973	
		FR 1585375 A 16-01-1970	
		GB 1230732 A 05-05-1971	
		LU 59619 A1 10-04-1970	
		NL 6915010 A 14-04-1970	
US 6063958	A	16-05-2000	EP 1016645 A1 05-07-2000
		JP 3015018 B2 28-02-2000	
		JP 2000204058 A 25-07-2000	
EP 0847979	A1	17-06-1998	BR 9705520 A 02-05-2000
		CA 2222367 A1 12-06-1998	
		CN 1184802 A 17-06-1998	
		CZ 9703976 A3 17-06-1998	
		DE 69707817 D1 06-12-2001	
		DE 69707817 T2 04-04-2002	
		FR 2757154 A1 19-06-1998	
		ID 19137 A 18-06-1998	
		JP 3059695 B2 04-07-2000	
		JP 10175909 A 30-06-1998	
		PL 323660 A1 22-06-1998	
		RU 2186054 C2 27-07-2002	
		SG 71738 A1 18-04-2000	
		TW 473470 B 21-01-2002	
		US 6015924 A 18-01-2000	
DE 2358460	A1	30-05-1974	AR 196804 A1 19-02-1974
		AT 328422 B 25-03-1976	
		BE 807706 A1 24-05-1974	
		BG 27071 A3 15-08-1979	
		CA 1049041 A1 20-02-1979	
		CH 591409 A5 15-09-1977	
		CS 177156 B2 29-07-1977	
		DD 109610 A5 12-11-1974	
		ES 420757 A1 16-03-1976	
		FR 2207892 A1 21-06-1974	
		GB 1399078 A 25-06-1975	
		IL 43680 A 31-08-1976	
		IN 140713 A1 11-12-1976	
		IT 1008611 B 30-11-1976	
		JP 1351073 C 28-11-1986	
		JP 49093339 A 05-09-1974	
		JP 61010455 B 29-03-1986	
		PL 96710 B1 31-01-1978	
DE 2358460	A1		SE 418496 B 09-06-1981
		US 3927108 A 16-12-1975	
		YU 300973 A1 28-02-1982	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, RO, SE, SI, SK, 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, 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, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ロルフ ピンコス

ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ビルケンタール 3 アー

(72)発明者 ティルマン ジルヒ

ドイツ連邦共和国 シファーシュタット リンブルクシュトラッセ 1 8

(72)発明者 ゲルト - ディーター テベン

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェルダーシュトラッセ 1 2

(72)発明者 ロルフ - ハルトムート フィッシャー

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ベルクシュトラッセ 9 8

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC41 AC48 AD11 AD16 BA16 BA20 BA21 BA23 BA61

BC10 BC11 BD70 BE20 BN10 BS10 KA06

4H039 CA60 CB20 CB40