

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553404号
(P3553404)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 D 321/00

C O 7 D 321/00

B O 1 J 31/22

B O 1 J 31/22

X

// C O 7 B 61/00

C O 7 B 61/00

3 0 0

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-52944	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成11年3月1日(1999.3.1)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平11-315074		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
(43) 公開日	平成11年11月16日(1999.11.16)		ニクゼンブラッツ 1
審査請求日	平成13年2月27日(2001.2.27)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	19808845.0		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成10年3月3日(1998.3.3)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(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
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大環状エステルまたはラク톤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールからもしくはヒドロキシカルボン酸から線状オリゴマーを形成し、オリゴマーを環化解重合することにより 2 工程の反応で 1 3 ~ 1 8 個の環状員子を有する大環状エステルまたはラク톤を有利に製造する方法において、2 つの工程を三価の鉄の錯化合物の存在で実施することを特徴とする、1 3 ~ 1 8 個の環状員子を有する大環状エステルまたはラク톤の製造方法。

【請求項 2】

ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールからもしくはヒドロキシカルボン酸から製造したオリゴマーを環化解重合することにより 1 3 ~ 1 8 個の環状員子を有する大環状エステルまたはラク톤を製造する方法において、オリゴマーの環化解重合を三価の鉄の錯化合物の存在で実施することを特徴とする、1 3 ~ 1 8 個の環状員子を有する大環状エステルまたはラク톤の製造方法。

【請求項 3】

5 0 ~ 3 0 0 の温度および 0 . 0 1 h P a ~ 1 0 M P a の圧力で線状オリゴエステルを製造する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

オリゴマーの環化解重合を 1 5 0 ~ 3 0 0 の温度および 0 . 0 1 ~ 7 0 0 h P a の圧力下で実施する 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

鉄(III)錯化合物の濃度が第1工程の出発物質に対して0.01~1重量%である請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

断続的にまたは連続的に実施する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールからもしくはヒドロキシカルボン酸から新規の触媒を使用して大環状エステルまたはラク톤を製造する改良された2工程の方法に関する。本発明は更に前記方法の第2工程だけに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

大環状エステルおよびラク톤はその公知のジャコウまたはリュウゼンコウ調によりおよび更に香料産業の香気保留剤として重要な役割を果たしている。最も大きな需要は13~18員環の環系に存在する。

【0003】

大環状ラク톤を2工程の反応により製造できることは公知であり、この方法では最初に線状のオリゴエステルまたはポリエステルを製造し、引き続きこれを熱により解重合環化する。解重合環化は、例えばJ. Am. Chem. Soc. 57(1935)929~34頁および米国特許第4175321号明細書に記載されている。

20

【0004】

ジカルボン酸およびジオールから出発する第1工程でオリゴエステルまたはポリエステルの製造する方法は、一般に120~200の温度でおよび多くの場合に触媒なしで作動する。例えばドイツ特許第3225431号明細書により酸性触媒を放棄してジカルボン酸の酸性度で満足し、その際長い反応時間がかかる。ドイツ特許第2840905号明細書および米国特許第4393223号明細書による方法は酸性の固定床触媒を使用する。しかしながら酸性固定床触媒は後続する解重合工程でわずかに有効であるかまたは不十分に有効であるために、解重合工程の前に他の触媒を添加しなければならない。

【0005】

30

第2工程の環化解重合は、例えばJ. Am. Chem. Soc. 57(1935)929~34頁および米国特許第4175321号明細書に記載される。これは触媒の存在でおよび一般に200~300の温度で実施する。形成される大員環はこれらの条件下でかなり高い蒸気圧を有し、従って反応混合物または反応器から蒸留により除去することができる。この工程のために多数の触媒、例えばルイス酸、アルカリアルコラート、アルカリ土類アルコラート、酸化物、水酸化物、塩、例えばハロゲン化水素酸、硝酸、炭酸、硼酸およびカルボン酸の塩が知られている。塩の基礎となる酸の一部は触媒として適している。塩のカチオン成分として、アルカリ金属、アルカリ土類金属および重金属、例えば鉄、銅、鉛、亜鉛、スズ、ニッケル、チタンおよびジルコニウムが該当する。

【0006】

40

ジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールから出発して、エステル交換によりオリゴエステルまたはポリエステルの製造する方法においては、触媒としてアルキルスタネート、アルキルチタネートおよびアルキルジルコネートが有利である(ドイツ特許第3225431号明細書、ドイツ特許第2840905号明細書を参照)。これらは解重合環化の触媒としても適している。しかしながらこれらの化合物は、かなり高い蒸気圧を有し、大環状エステルまたはラク톤から分離することが困難である。これらは同時にエステル交換触媒であるので、その存在はわずかのppmの濃度でさえも蒸留または保存の際に線状のオリゴマーまたはポリマーを生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

50

本発明の課題は、前記の欠点を有しない、大環状エステルまたはラク톤を製造する方法を見い出すことである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、2工程の反応で、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールからもしくはヒドロキシカルボン酸から線状オリゴマーを形成し、オリゴマーを環化解重合(cyclization deoligomerization)することにより大環状エステルまたはラク톤を有利に製造する方法において、2つの工程を三価の鉄の錯化合物の存在で実施することにより解決される。

【 0 0 0 9 】

この方法により、優れた収量で大環状エステルまたはラク톤が得られ、これらは真空での蒸留によりきわめて純粋な、香料産業に使用するために適当な形で得られる。触媒は反応条件下で揮発性でなく、従って純粋蒸留は開鎖状オリゴエステルまたはポリエステルを生じる触媒による逆反応により妨害されない。第2工程のオリゴエステルのオリゴマーの環化解重合は第1工程のオリゴエステルの製造ときわめてよく結びつけられ、それは三価の鉄の錯化合物がエステル化触媒およびエステル交換触媒であるからである。

【 0 0 1 0 】

大環状エステルまたはラク톤は10~24個の環状員子を有してもよい。前記の、香料産業に評価される13~18個の環状員子を有する大員環が有利である。13~18個の環状員子を有する有利な大環状ラク톤は12~17個の炭素原子を有する - ヒドロキシカルボン酸から得られる。選択的にジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルおよびジオールから大環状エステル(またはジラク톤)が得られ、この場合にこれらのモノマーは、所望の環状員子の数を有するジラク톤が形成されるように選択しなければならない。例えばアジピン酸と1,6-ヘキサンジオールから構成される線状オリゴエステルから、14個の環状員子を有するジラク톤が得られる。ドデカン二酸およびエチレングリコールは16個の環状員子を有する大環状ジラク톤を生じる。大環状エステルまたはラク톤はヒドロキシル基およびカルボキシル基を除いて飽和炭化水素構造を有するモノマーから構成されていてもよい。これは酸素または窒素原子を含有してもよい。

【 0 0 1 1 】

本発明の方法に適したヒドロキシカルボン酸は、官能基の間に例えば8~20個の炭素原子を有する。この例は、特に - ヒドロキシカルボン酸、例えば11-ヒドロキシドデカン酸、12-ヒドロキシトリデカン酸、15-ヒドロキシヘキサデカン酸、17-ヒドロキシオクタデカン酸および11-ヒドロキシ-10-メチルドデカン酸である。適当なジカルボン酸は、例えばカルボキシル基の間に4~20個の炭素原子を有する。この例は、特にコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸および1,12-ドデカン二酸である。例えばヒドロキシル基の間に2~12個の炭素原子を有してもよい適当なジオールとして、例えばエチレングリコール、エチレンジグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオールおよび1,12-ドデカンジオールが挙げられる。すでに記載したように、大員環は、カルボキシル基およびヒドロキシル基の縮合反応から生じる酸素原子のほかに他のヘテロ原子を環中に含有してもよい。このために、相当するヘテロ原子を有するジカルボン酸、ジオールおよび/またはラク톤を使用する。

【 0 0 1 2 】

本発明の方法の重要な特徴は、この方法の2つの工程で触媒として錯体の鉄(III)化合物を使用することである。二座配位子であるキレート錯形成剤を有する鉄(III)錯体が特に有効である。適当なキレート錯形成剤には、例えば1,3-ジカルボニル化合物、例えばアセチルアセトンおよびアセト酢酸エステル、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ヘキサシアノ鉄(III)カリウムおよびエチレングリコール-ビス-(2-アミノエチル)四酢酸が挙げられる。NTAおよびその酸性または中性のアルカリ塩が有利である。鉄(III)錯体は公知の物質であり、有利には水

10

20

30

40

50

性媒体中で鉄(III)塩および錯形成剤から直接製造する。これは、有利には線状オリゴマーの出発物質に対して0.1~1重量%の量で使用し、第1工程の反応の開始時に1回限りの装入として、2つの工程でそれぞれ反応の開始時に2回に分けて、または少量ずつまたは2つの工程にわたり連続的に配分して供給する。

【0013】

本発明の方法の第1工程において、モノマーを、標準としてポリスチロールを用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより決定して、有利には約400~約10000の(平均)分子量を有する線状のオリゴエステルに変換する。出発物質および触媒の量に応じて50~300の温度で、気圧下、0.01hPa~10MPaの減圧または高圧下で作動する。反応の実施を改良するかまたは反応成分の溶解度を改良するために、不活性溶剤を併用してもよい。大環状エステル(またはジラクトン)を製造する際に、公知の方法でジカルボン酸とジオールのモル比を変動することにより分子量を調節してもよい。有利にはジオールを大過剰のモルで、例えば3:1~20:1で使用する。ヒドロキシカルボン酸から大環状ラク톤を製造する場合は、反応時間によりおよび/または高い沸点の不活性溶剤、例えばポリエチレングリコールジアルキルエーテルで希釈することにより、分子量を調節してもよい。所定の系に関して、所望の分子量を達成できる変数を配向試験により容易に決定できる。

10

【0014】

本発明の方法の第1工程において、鉄(III)錯体の代わりに通常の酸性触媒、例えば酸性の無機または有機イオン交換体を使用することができ、これは、第2工程に導入する前に、例えば濾過により除去する。この場合に触媒交換を行わなくてはならないが、前記の、従来有利なスズ、チタンおよびジルコニウム触媒に比べてなお大環状反応生成物の不利な重合を配慮しなくてよいという利点を有する。

20

【0015】

本発明の方法の第2工程において、線状オリゴエステルを、鉄(III)錯体の存在で、有利には0.01~700hPaの圧力下で、150~300の温度に加熱する。圧力および温度は、生じる大員環、場合による溶剤、場合による過剰の反応成分、例えばジオールが蒸留分離するように関連させる。留出物から再び蒸留することにより大環状化合物が高い純度で得られる。

【0016】

30

2つの工程でまたは2つの工程の一方で反応を断続的にまたは連続的に実施することができる。断続的な製造の場合は、例えば蒸留塔を装備した攪拌容器中で作動する。反応物および触媒を有利な圧力下で、相当して温度調節した反応帯域を通過させ、反応混合物を連続的に蒸留することにより、反応を連続的に実施できる。

【0017】

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。本発明は使用範囲が実施例に限定されない。

【0018】

例1

40

1.1 オリゴエステルの製造

攪拌機および蒸留ヘッドを有する2リットルガラスフラスコに、ドデカン二酸ジメチルエステル300g(1.16モル)、エチレングリコール600g(9.7モル)および鉄(III)エチレンジアミン四酢酸錯体のモノナトリウム塩0.3gを装入する。混合物を180に加熱する。その際常圧下で3~4時間以内でメタノール約70~74gを蒸留分離する。反応をガスクロマトグラフィーにより追跡することができる。この方法で溶解範囲40~50および平均分子量約600を有するオリゴエステルが得られる。

【0019】

1.2 環化工程

第1工程の反応混合物を250まで徐々に加熱する。同時に圧力を次第に15hPaま

50

で低下する。その際エチレングリコールおよび環状エチレングリコールドデカンジオエートを蒸留分離する。留出物を更に蒸留することにより純粋なエチレングリコールドデカンジオエート 180 g が得られ、95%の収率に相当する。

【0020】

例 2

2.1 オリゴエステルの製造

攪拌機および蒸留ヘッドを有する 2 リットルガラスフラスコ中で、ブラシル酸ジメチルエステル 586 g (2.15 モル) およびエチレングリコール 294 g (4.74 モル) およびトリス - (2,5 - ペンタジアナト) 鉄 (III) 1.6 g (0.005 モル) を加熱する。反応温度を 150 ~ 250 の範囲で 4 時間保つ。その際常圧下で 3 ~ 4 時間以内でメタノール約 134 g (約 4.2 モル) を蒸留分離する。平均分子量約 600 および溶解範囲 40 ~ 50 を有するオリゴエステル 746 g が得られる。

10

【0021】

2.2 環化工程

攪拌機および蒸留ヘッドを有する 1 リットルガラスフラスコに、分子量約 2000 を有するポリエチレングリコールジメチルエーテル 300 g を装入し、10 hPa の圧力で 280 に加熱する。これに、8 時間以内でエチレングリコール 1500 g と混合されている、170 に温度調節したオリゴエステル 746 g を供給する。供給の開始直後にエチレンブラシレートおよびエチレングリコールを混合物として蒸留分離する。この混合物は二相に分離する。上側のエチレンブラシレートを含有する相を純粋蒸留する。純粋なエチレンブラシレート 540 g が得られる。相分離からの下側のエチレングリコールを含有する相を第 1 工程でオリゴエステルの製造に供給する。収率は使用されるブラシル酸ジメチルエステルに対して理論値の 92% である。

20

【0022】

例 3

3.1 オリゴエステルの製造

2 リットルガラスフラスコに、ドデカン二酸 399 g (12.1 モル)、エチレングリコール 1653 g (26.6 モル) およびヘキサシアノ鉄 (III) カリウム 1.65 g (0.005 モル) を装入し、170 ~ 200 で 4 時間攪拌する。混合物に弱い窒素流を通過させ、混合物から水約 33 g を凝縮する。この方法で製造したオリゴエステルは平均分子量約 800 および溶解温度 50 ~ 55 を有する。

30

【0023】

3.2 環化工程

攪拌機および蒸留ヘッドを有する 1 リットルガラスフラスコに、分子量約 2000 を有するポリエチレングリコールジメチルエーテル 300 g を装入し、1 hPa の圧力で 260 に加熱する。これに、オリゴエステル 1017 g を 4 時間以内で供給する。供給の開始直後に環状エチレングリコールドデカノエートをエチレングリコールと一緒に蒸留する。この混合物は二相に分離する。上側のエチレングリコールドデカノエートを含有する相を純粋蒸留する。純粋なエチレングリコールドデカンジオエート 314 g が得られ、使用されるドデカン二酸に対して理論値の 95% の収率に相当する。

40

【0024】

例 4

第 1 工程で、平均オリゴマー化度 3.5 を有する 15 - ヒドロキシペンタデカン酸のオリゴエステルを製造し、その際触媒としてエチレンジアミン四酢酸の鉄 (III) 錯体のモノナトリウム塩を使用する。第 2 工程で 1 リットル反応器に、前記のナトリウム塩 0.5 g を含有するオリゴエステル 240 g を、平均分子量約 2000 を有するポリエチレングリコールジエチルエーテル 300 g と一緒に装入する。混合物を 2 hPa の圧力で 300 に加熱する。約 4 時間後、シクロペンタデカノリド 214 g を蒸留分離し、これは使用される 15 - ヒドロキシペンタデカン酸に対して理論値の約 89% に相当する。

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンター ケーラー

ドイツ連邦共和国 マルル ウラヌスヴェーク 3 0

(72)発明者 ユルゲン クレンヒ

ドイツ連邦共和国 ドルステン イェーガーシュトラッセ 7 5

審査官 新留 素子

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C07D321/00

B01J 31/22

C07B 61/00 300

CA(STN)

CAOLD(STN)

REGISTRY(STN)