



F1000101472B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT(10) **FI 101472 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.06.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 07C 69/28, 31/20, 27/00, 67/44, 29/38

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 961827

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.04.96

(24) Alkuperä - Löpdrag 29.04.96

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 30.10.97

(73) Haltija - Innehavare

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Heinola, Kalevi, Uudenmaankatu 21 B 5, 04400 Järvenpää, (FI)
2. Karvinen, Esko, Huhtisentie 6 C 8, 06100 Porvoo, (FI)
3. Lindfors, Lars-Peter, Vehkamäki 9 D, 02180 Espoo, (FI)
4. Kulmala, Kari, Kiviaidankuja 1 A 9, 06100 Porvoo, (FI)
5. Hakapää-Laitinen, Hannele, Fredrikinkatu 18 C 40, 00120 Helsinki, (FI)
6. Rintala, Lea, Lehtikujantie 23, 06400 Porvoo, (FI)
7. Kuisma, Riia, Kauppakartanonkatu 16 A 4, 00930 Helsinki, (FI)
8. Parkkinen, Lea, Rapsikuja 4 B, 06400 Porvoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy, Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä 1,3-dioliin monoesterien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av monoestrar av 1,3-dioler

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 3833033 (C 07C 69/28)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

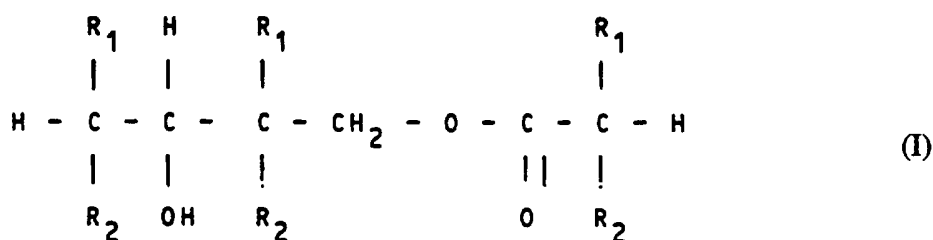
Keksintö koskee 1,3-dioliin monoesterien valmistusta. Etenkin keksintö koskee menetelmää 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolin monoisobutyratin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan isobutyrialdehydi saatetaan kosketuksiin alkalihydroksikatalyytin kanssa. Keksinnön mukaan alkalihydroksikatalyyttinä käytetään litiumhydroksidin laimeaa vesiseosta, jossa litiumhydroksidin konsentraatio on noin 1 - 12 paino-%. Edullisesti käytetään vesiliuosta, joka sisältää sisältää noin 2 - 10 paino-% natriumhydroksidia ja noin 0,1 - 6 paino-% litiumhydroksidia. Ratkaisu lisää selektiivisyyttä 1,3-dioliesterien suhteen, jolloin aldehydin konversio monoesteriksi kasvaa ja valmistusprosessin kiertovirtojen määrät vähenevät.

Uppfinningen avser framställning av monoestrar av 1,3-dioler. Uppfinningen avser i synnerhet ett förfarande för framställning av ett monoisobutyrat av 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, varvid en isobutyraldehyd omsätts med en alkalihydroxidkatalysator. Enligt uppfinningen använder man som alkalihydroxidkatalysator en svag vattenlösning av litiumhydroxid, vari koncentrationen av litiumhydroxid är ca 1 - 12 vikt-%. Företrädesvis använder man en vattenlösning innehållande ca 2 - 10 vikt-% natriumhydroxid och ca 0,1 - 6 vikt-% litiumhydroxid. Det uppfinningsenliga tillvägagångssättet ökar selektiviteten i förhållande till 1,3-diolestrar, varvid konversionen av aldehyd till monoestrar stiger och cirkulationsvolymen i framställningsprocessen minskar.

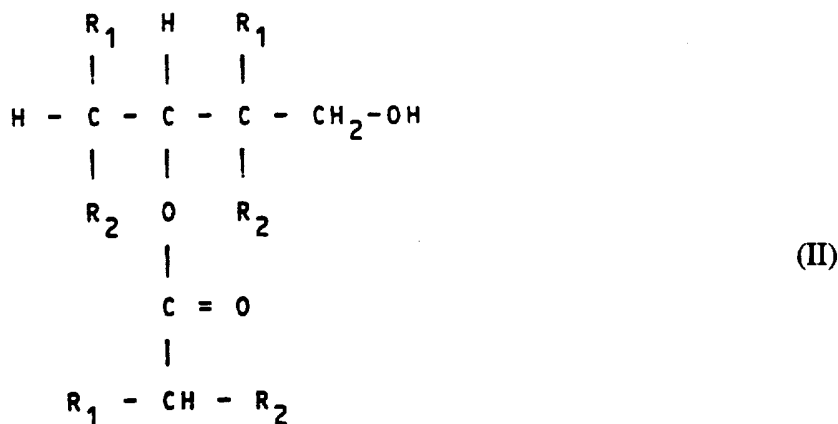
Menetelmä 1,3-dioliin monoesterien valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää 1,3-
5 dioliin monoesterien valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan saatetaan alfa-asemassa vedyn sisältävä aldehydi koske-
tuksiin emäksisen katalyytin kanssa yleiskaavojen I



ja vastaavasti II



mukaisten monoesterien sekä vastaavien 1,3-dioliin valmistamiseksi. Kaavoissa I ja II
substituentit R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat toisistaan alempaa
alkyyliä.

Ennestään tunnetaan lukuisia menetelmiä 1,3-glykolin ja näiden monoesterien valmista-
miseksi aldehydeistä. Reaktio tapahtuu tavallisesti korotetussa lämpötilassa, eli noin 40
- noin 180 °C:ssa, katalyyttien läsnäollessa. Reaktioseoksesta erotetaan reaktion jälkeen
reagoimaton aldehydi, joka kierrätetään. Tuote puhdistetaan tyypillisesti vakuumitis-

lauksella. Prosessit voivat olla jatkuvia tai panosprosesseja.

Esimerkkinä tunnetusta tekniikasta mainittakoon US-patenttijulkaisussa 3 291 821 ja 4 225 726 sekä DE-hakemusjulkaisuiissa 3 833 033, 3 024 496 ja 3 447 029 esitetyt ratkaisut. Näissä tunnetuissa prosesseissa käytetään katalyytteinä esim. natriumhydroksidia, maa-alkalimetallihydroksidia, metallista tinaa tai tinaoksidia.

Tunnettuihin ratkaisuihin liittyy huomattavia epäkohtia. Niinpä eksotermisen reaktion kehittämä reaktiolämpö vaikeuttaa monissa prosesseissa reaktion hallintaa. Toinen tärkeä ongelma johtuu siitä, että emäksisiä katalyytteja, esim. natriumhydroksidia, käytetään laimeina vesiliuoksina, jolloin lähtöaineen konversio jää pieneksi (esim. US-patenttijulkaisujen 3 291 821 ja 4 225 726 mukaiset prosessit). Toisaalta tunnettuihin ratkaisuihin liittyy myös ongelmia prosessin muuttamisessa jatkuvatoimiseksi (DE-hakemusjulkaisu 3 024 496).

Sinänsä varsin edullinen prosessi on kuvattu EP-hakemusjulkaisussa 0 367 743, jossa kaksikomponenttinen katalyyttiliuos (15 - 40 % NaOH + faasinsiirtokatalyytti) ja isobutyraldehydi (isobutanaali, IBAL) syötetään samanaikaisesti reaktoriin. Sanottua prosessia voidaan soveltaa sekä panosreaktoreihin että jatkuvaan toimintaan tarkoitettuihin reaktoreihin. Konversio on kuitenkin melko alhainen, mikä johtaa suuriin kiertovirtoihin. Lisäksi kahden katalyytin käyttö vaikeuttaa reaktioliuoksen puhdistusta.

GB-hakemusjulkaisussa 2 008 097 on kuvattu yksivaiheinen menetelmä 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolin monoisobutyraatin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan isobutyraldehydi syötetään alkalimetallihydroksidiin, minkä jälkeen reaktion annetaan jatkua noin tunnin ennen tuotteen erottamista reaktioseoksesta. Viitejulkaisun mukaan alkalimetallihydroksidia käytetään kiinteässä muodossa, väkevänä vesiliuoksena, jonka pitoisuus on ainakin 20 % (tavallisesti 20 - 60 %) tai kiinteän aineen ja kiinteän aineen väkevän vesiliuoksen seoksena. Tällä ratkaisulla voidaan reaktioväliaineen vesimäärää vähentää. Samalla kuitenkin väkevän katalyytin käyttö nostaa nopeasti reaktioväliaineen lämpötilaa reaktion alussa ja vaikeuttaa reaktion hallintaa. Väkevä katalyytti hajottaa myös haluttua monoesteri-lopputuotetta vastaavaksi ei-toivotuksi dioliksi.

Alkalimetallihydroksideista mainitaan GB-hakemusjulkaisussa 2 008 097 natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi ja litiumhydroksidi. Julkaisun mukaan natriumhydroksidi on näistä hydroksideista katalyyttisesti aktiivisin ja taloudellisin.

- 5 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen menetelmä 1,3-glykolimonoesterien valmistamiseksi.

- 10 Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että — päinvastoin mitä GB-hakemusjulkaisussa 2 008 097 väitetään — litiumhydroksidi on katalyyttina varsin aktiivinen aldehydin reagoidessa itsensä kanssa, mikäli sitä käytetään laimeana vesiseoksena. "Laimealla vesiseoksella" tarkoitetaan tällöin vesiliuosta tai -suspensiota, jossa litiumhydroksidin konsentraatio painoprosentteina on pienempi kuin 20 %, edullisesti pienempi kuin 15 % ja erityisen edullisesti pienempi kuin noin 12 paino-%. Litiumhydroksidi on
15 osoittautunut niin aktiiviseksi, että laimeassa katalyyttiseoksessa ei tarvita faasinsiirtokatalyytteja, vaan litiumhydroksidi voi muodostaa liuoksen pääasiallisen katalyytti-komponentin yksinään tai seoksessa jonkin ainakin yhden toisen alkalimetallihydroksidin tai maa-alkalimetallihydroksidin kanssa.

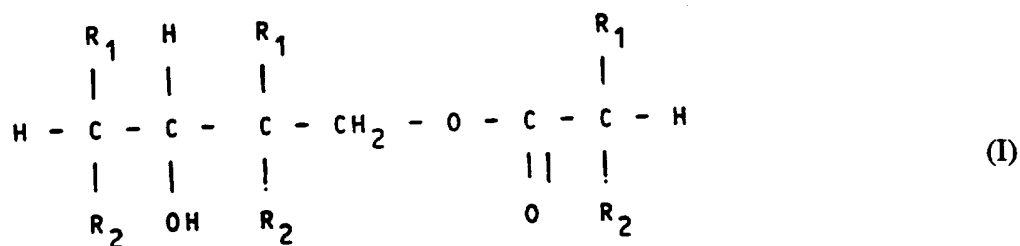
- 20 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

- Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä reaktion lämmöntuotto saadaan hallituksi, jolloin prosessista tulee turvallisempi. Keksintö lisää prosessin selektiivisyyttä 1,3-glykolimonoesterin suhteen, toisin sanoen konversio monoesteriksi paranee,
25 jolloin kiertovirtojen määrät vähenevät. Tämä johtuu pääasiallisesti siitä, että litiumhydroksidi on erittäin aktiivinen katalyyttina. Lisäksi, koska emäksinen, hydroksyyli-ioneja sisältävä katalyyttiseos on laimea, monoesteri ei merkittävässä määrin hajoa dioliksi. Käytettäessä litiumhydroksidia seoksessa jonkun muun tai joidenkin muiden
30 hydroksidien kanssa saadaan riittävä konversio kohtuullisilla katalyyttikustannuksilla. Faasinsiirtokatalyyttia ei tarvita.

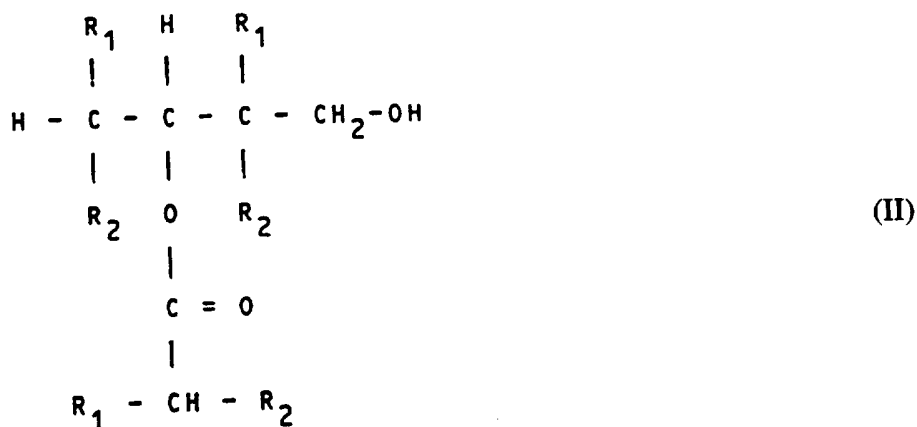
Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen

ja muutamien sovellutusesimerkkien avulla.

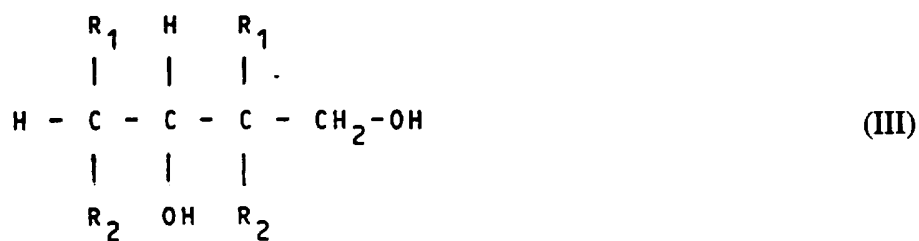
Keksintö koskee yleiskaavojen I



ja vastaavasti II



mukaisten monoesterien sekä vastaavien yleiskaavan III



mukaisen diolien valmistamista, jolloin kaavoissa I - III R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat alempaa alkyyliä.

"Alempi alkyyli" tarkoittaa tässä keksinnössä edullisesti 1 - 4 hiiliatomia sisältävää suoraa tai haarautunutta alkyyliryhmää, kuten metyyli, etyyli, n-propyyli, i-propyyli, n-butyli-, i-butyli tai t-butyli.

- 5 Erityisen edullisesti valmistetaan 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolin monoisobutyraattia (TMPDMIB) joka on monoesteriseos, jonka komponentit ovat kaavojen I ja II mukaiset monoesterit. Näissä kaavoissa R_1 ja R_2 molemmat tarkoittavat metyyliä. Tämä tuote on yleensä siis kahden isomeerin seos, nimittäin 1-hydroksi-2,2,4-trimetyylipentyyli-3-isobutyraatin ja 3-hydroksi-2,2,4-trimetyylipentyyli-1-isobutyraatin seos. Tuote sisältää
- 10 sivutuotteena tyypillisesti myös jonkin verran 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia. Tämän määrät ovat kuitenkin pienemmät kuin tunnettujen menetelmien mukaisesti valmistetuissa tuotteissa.

1,3-glykolimonoesteri valmistetaan saattamalla kaavan IV

15



20

- mukainen aldehydi kosketukseen katalyytin kanssa sekoituksen alaisena. Kaavassa IV R_1 ja R_2 merkitsevät samaa kuin yllä. Halutun lopputuotteen mukaan lähtöaineina voidaan
- 25 käyttää useita erilaisia aldehydejä, joissa on yksi alfa-vetyatomi. Esimerkkeinä mainittakoon isobutyryraldehydi (IBAL), 2-metyylibutyryraldehydi, 2-etyylibutyryraldehydi, 2-etyylipentaldehydi, 2-etyyliheksaldehydi, 2-propyylipentaldehydi, 2-propyyliheksaldehydi ja 2-butyliheksaldehydi. Valmistettaessa TMPDMIB:ia käytetään isobutyryraldehydiä. Muista aldehydeista saadaan vastaavat esterit. Niinpä esimerkkinä voidaan mainita,
- 30 että 2-metyylibutyryraldehydi reagoi 3-hydroksi-2-etyyli-2,4-dimetyyliheksyyli-2-metyylibutyraatiksi ja 1-hydroxy-2-etyyli-2,4-dimetyyliheksyyli-3-(2-metyyli)-butyraatiksi.

Keksintö perustuu aldehydin reaktioon itsensä kanssa, jolloin aldehydin alfa-asemasta poistuu protoni emäksisen katalyytin vaikutuksesta, minkä jälkeen muodostuva enolaattioni reagoi toisen aldehydimolekyylin karbonyyliryhmän kanssa. Syntyy aldoli (aldehydi-alkoholi), joka kykenee reagoimaan kolmannen aldehydimolekyylin kanssa, jolloin
5 saadaan lähtöaine-aldehydin trimeeri. Tästä trimeeristä muodostuu haluttu monoesteri sekä sivutuotteena vastaava dioli.

Keksinnön mukainen prosessi on yksivaiheinen reaktio, millä tarkoitetaan sitä, että reaktio suoritetaan välituotteita eristämättä. Tyypillisesti lopputuote muodostuu ilman,
10 että reaktio-olosuhteita oleellisesti muutettaisiin, esim. että katalyyttiä vaihdettaisiin, reaktion aikana. Lämpötila voi kuitenkin vaihdella jossain määrin.

Seuraavassa kuvataan menetelmän toteutusta panosreaktorissa puolipanosprosessina, mutta keksintö voidaan myös — ammattimiehelle itsestään selvin muutoksin — suorittaa
15 panosprosessina tai jatkuvana prosessina. Panosreaktori varustetaan tehokkaalla sekoituksella ja haluttaessa aldehydin syöttöputki voidaan viedä lähelle reaktorin pohjaa, jotta vettä kevyempi orgaaninen materiaali saataisiin syötön jälkeen sekoitetuksi mahdollisimman tehokkaasti vesifaasin kanssa.

Esillä olevan menetelmän edullisen sovellutusmuodon mukaan reaktoriin syötetään ensin katalyytin vesiliuos, jonka lämpötila asetetaan haluttuun arvoon, minkä jälkeen sekoitettuun liuokseen syötetään vähitellen yleiskaavan IV mukainen aldehydi vakionopeudella. Syötön loputtua seoksen voidaan antaa reagoida edelleen. Reaktiovaiheen jälkeen
20 faasien annetaan erottua ja vesifaasi dekantoidaan pois. Reaktiotuote pestään 1 - 5 kertaa vedellä. Reaktiotuote puhdistetaan edelleen hajottamalla IBAL-trimeeri IBAL:iksi ja tislaamalla IBAL ja mahdolliset kevyet sivutuotteet. Lopputuotteena otetaan talteen tislaamalla saatu haluttu monoesteri ja sivutuotteena tätä vastaava dioli.

Keksinnön mukaan reaktiossa käytetään katalyyttinä litiumhydroksidin vesiseosta, jonka väkevyys litiumhydroksidin suhteen on noin 0,1...19,9 paino-%, edullisesti noin 0,2...
30 15 paino-%, erityisen edullisesti noin 0,4...12 paino-%. Litiumhydroksidin määrä aldehydin määrästä on paino-osuuksina laskettuna tyypillisesti noin 0,1:100...20:100, edullisesti noin 0,2:100...10:100. Koska kylläisen litiumhydroksidin vesiliuoksen

tyypillisessä pitoisuus on noin 12 paino-%, väkevämmät litiumhydroksidi-vesi-seokset sisältävät litiumhydroksidin vesiliuoksen ja litiumhydroksin vesisuspension (slurryn). Litiumhydroksi on katalyyttinä niin aktiivinen, ettei sen vesiseoksen konsentraatiota tarvitse nostaa yli 10 paino-%:n, jolloin kaikki käytettävä litiumhydroksidi vielä liukenee.

Litiumhydroksidi voidaan syöttää katalyytin vesifaasiin litiumhydroksidi-monohydraatin muodossa ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Alla esitettävissä esimerkeissä on käytetty LiOH -monohydraattiliuosta, jonka väkevyys on ollut 3...10 paino-%, mikä vastaa litiumhydroksidin konsentraationa noin 1,7...5,5 paino-%. Verrattuna saman konsentraation omaaviin natriumhydroksidiliuoksiin päästään litiumhydroksidilla jopa yli 20 prosenttiyksikköä korkeimpiin saantoihin TMPDMIB:n suhteen. Muiden 1,3-glykoliesterien kohdalla konversioiden parannukset ovat samaa tasoa.

Litiumhydroksidin vesiseos voi myös sisältää jotain toista alkalimetallihydroksidia, eli käytännössä natrium- ja/tai kaliumhydroksidia, jolloin hydroksidiyhdisteiden kokonaiskonsentraatio on pienempi kuin 50 paino-%, edullisesti pienempi kuin 20 paino-%. Pienikin lisäys litiumhydroksidia parantaa näet alkalimetallihydroksidiliuoksen aktiivisuutta. Erityisen edullisia ovat NaOH/LiOH -vesiliuokset, joissa painosuhte NaOH/LiOH on 1:100...100:1, edullisesti 1:50...50:1, erityisen edullisesti noin 1:10...10:1. Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan käytetään vesiliuosta, joka sisältää noin 2 - 10 paino-% natriumhydroksidia ja noin 0,1 - 6 paino-% litiumhydroksidia, jolloin erityisen sopivana pidetään vesiliuosta, joka sisältää noin 3 - 6 paino-% natriumhydroksidia ja 0,2 - 2 paino-% litiumhydroksidia. Kaikki edellä mainitut prosenttimäärät on laskettu vesiseoksen/liuoksen painosta.

Kaliumhydroksidin ja litiumhydroksidin seoksia voidaan käyttää yllä mainituilla painosuhteilla. Lisäksi voidaan haluttaessa käyttää kaliumhydroksidi, natriumhydroksidin ja litiumhydroksin seoksia, joissa alkalimetallihydroksidien paino-osuudet pääasiassa ovat 1...100 : 1...100 : 1...100, edullisesti 10...100 : 10...100 : 1...10.

Edellä mainittujen alkalimetallihydroksidien ohella voidaan myös käyttää maa-alkalimetallihydroksideja, kuten kalsium-, barium- tai strontiumhydroksidia. Näiden hydroksidi-

en määrät ovat tyypillisesti noin 0,1 - 5 paino-%, edullisesti noin 0,5 - 3 paino-% vesiseoksesta.

5 Keksinnön mukaisen yksivaiheisen kondensaatioreaktion reaktiolämpötila voi olla noin 40 - 150 °C, sopivimmin noin 20 - 80 °C, erityisen edullisesti noin 40 - 75 °C. Koska reaktiossa käytetään vesipitoisia katalyyttiliuoksia, yli 100 °C:n lämpötilan saavuttaminen edellyttää ylipaineen käyttämistä. Niinpä tyypillisesti toimitaan 0,8 - 4 atm:n absoluuttisessa paineessa, jolloin normaali-ilmanpainetta pidetään edullisena. Edullisesti reaktiolämpötila pidetään aldehydin lisäyksen aikana ja sitä seuraavan reaktion aikana
10 vakioarvossa, tyypillisesti $\pm 2 \dots \pm 10$ °C:n tarkkuudella. Isobutyrylaldehydin kiehumispiste on noin 64,5 °C, mistä syystä on edullista syöttää IBAL katalyyttiseokseen, jonka lämpötila on noin 60 °C.

15 Reaktion jälkeen erotetaan orgaanisen faasin ja vesifaasin annetaan erottua toisistaan, minkä jälkeen emästä ja mahdollisesti isovoihapon alkali- ja/tai maa-alkalimetallisuoloja sisältävä vesifaasi poistetaan dekantoimalla.

20 Reaktiovaiheen jälkeen orgaaninen faasi pestään vedellä (1-...5-kertaa), IBAL-trimeeri hajotetaan IBAL:ksi kuumentamalla ja tuote puhdistetaan tislamalla.

Seuraavat esimerkit, jotka koskevat 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolin monoisobutyraatin valmistusta, valaisevat keksintöä. Kaikissa esimerkeissä noudatettiin vakiomenetelmää, jossa

- reaktoriin lisättiin ensin katalyyttiliuos,
- 25 - lämpötilaksi asetettiin 20 - 80 °C,
- isobutyraldehydi syötettiin sekoitettuun reaktoriin vakionopeudella,
- syötön loputtua annettiin seoksen reagoida edelleen ja
- reaktiovaiheen jälkeen faasien annettiin erottua ja
- vesifaasi dekantoitiin pois.

30 Esimerkit 1 ja 2 ovat vertailuesimerkkejä, joissa katalyyttinä on käytetty pelkästään natriumhydroksidia, esimerkit 3 - 8 ovat tämän keksinnön mukaisia. Esimerkeissä 3 - 5 on käytetty natriumhydroksidin ja litiumhydroksin seoksia ja esimerkeissä 6 - 8 on

käytetty pelkästään litiumhydroksidia.

Esimerkki 1

- 5 Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin haluttua 1,3-glykoliesteriä käyttämällä seuraavia ainemääriä ja noudattamalla alla esitettäviä olosuhteita:

Katalyytti: 10 paino-% NaOH-liuos, 50 g

IBAL: 80 g

10 Lämpötila 60 °C

Syöttöaika: 2,5 tuntia

Kokonaisreaktioaika: 5,5 tuntia

- 15 Tuotteen tyypillinen jakauma oli seuraava: IBAL:ia 12 paino-%, IBAL-trimeeriä 14 paino-%, TMPDMIB:tä 54 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 14 paino-%, muita tuotteita 6 paino-%.

Esimerkki 2

- 20 Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä käyttämällä seuraavia ainemääriä ja noudattamalla alla esitettäviä olosuhteita:

Katalyytti: 5 paino-% NaOH-liuos, 50 g

IBAL: 80 g

25 Lämpötila 45 - 70 °C

Syöttöaika: 2,5 tuntia

Kokonaisreaktioaika: 4 tuntia

- 30 Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 22 paino-%, IBAL-trimeeriä 26 paino-%, TMPDMIB:tä 41 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 4 paino-%, muita tuotteita 7 paino-%.

Esimerkki 3

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

5

Katalyytti: 5 paino-% NaOH-liuos, jossa 1,4 paino-% LiOH-monohydraattia,
250 g (vastaa noin 2 g LiOH)

IBAL: 400 g

Lämpötila 60 °C

10

Syöttöaika: 2 tuntia

Kokonaisreaktioaika: 5 tuntia

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 12 paino-%, IBAL-trimeeriä 14 paino-%,
TMPDMIB:tä 61 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 7 paino-%, muita tuotteita 6
paino-%.

15

Esimerkki 4

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

20

Katalyytti: 4 paino-% NaOH-liuos, jossa 1,1 paino-% LiOH-monohydraattia,
250 g (vastaa noin 1,5 g LiOH)

IBAL: 400 g

25

Lämpötila 50 - 65 °C

Syöttöaika: 2,5 tuntia

Kokonaisreaktioaika: 4,5 tuntia

30

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 20 paino-%, IBAL-trimeeriä 28 paino-%,
TMPDMIB:tä 44 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 2 paino-%, muita tuotteita 6
paino-%.

Esimerkki 5

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

5

Katalyytti: 5 paino-% NaOH-liuos, jossa 0,8 paino-% LiOH-monohydraattia,
250 g (vastaa noin 1,1 g LiOH)

IBAL: 400 g

Lämpötila 50 - 70 °C

10

Syöttöaika: 1 tunti 45 minuuttia

Kokonaisreaktioaika: 5 tuntia 15 minuuttia

15

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 18 paino-%, IBAL-trimeeriä 15 paino-%,
TMPDMIB:tä 54 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 5 paino-%, muita tuotteita 8
paino-%.

Esimerkki 6

20

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

Katalyytti: 3 paino-% LiOH-monohydraatti-liuos, 50 g (= 0,84 g LiOH)

IBAL: 80 g

Lämpötila 60 °C

25

Syöttöaika: 2 tuntia

Kokonaisreaktioaika: 5,5 tuntia

30

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 16 paino-%, IBAL-trimeeriä 29 paino-%,
TMPDMIB:tä 48 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 2 paino-%, muita tuotteita 5
paino-%.

Esimerkki 7

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

5

Katalyytti: 5 paino-% LiOH-monohydraatti-liuos, 50 g (= 1,4 g LiOH)

IBAL: 80 g

Lämpötila 55 °C

Syöttöaika: 2 tuntia

10

Kokonaisreaktioaika: 5 tuntia

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 10 paino-%, IBAL-trimeeriä 17 paino-%, TMPDMIB:tä 63 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 5 paino-%, muita tuotteita 5 paino-%.

15

Esimerkki 8

Noudattamalla yllä kuvattua vakiomenetelmää valmistettiin 1,3-glykoliesteriä keksinnön mukaisesti seuraavasti:

20

Katalyytti: 10 paino-% LiOH-monohydraatti-liuos, 50 g (= 2,8 g LiOH)

IBAL: 80 g

Lämpötila 55 °C

Syöttöaika: 2 tuntia

25

Kokonaisreaktioaika: 5 tuntia

Tyypillinen tuotejakauma: IBAL:ia 6 paino-%, IBAL-trimeeriä 3 paino-%, TMPDMIB:tä 71 paino-%, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolia 16 paino-%, muita tuotteita 4 paino-%.

30

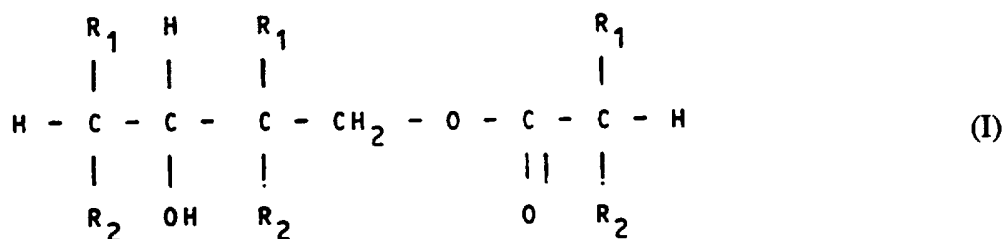
Vertailemalla yllä esitettyjä esimerkkejä voidaan todeta, että

- pieni lisäys LiOH:a NaOH-liuokseen kasvattaa 1,3-glykoliesterin saantoa 20 prosenttiyksiköllä (esim. 3/vertailuesim. 2) ja

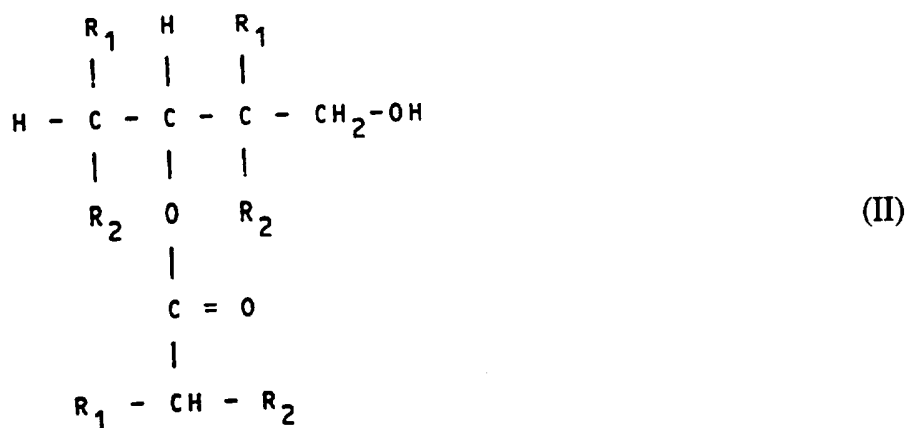
- samalla tai pienemmällä määrällä saadaan LiOH:lla yli 20 prosenttiyksikköä parempi konversio kuin NaOH:lla (esim. 8/vertailuesim. 2).

Patenttivaatimukset:

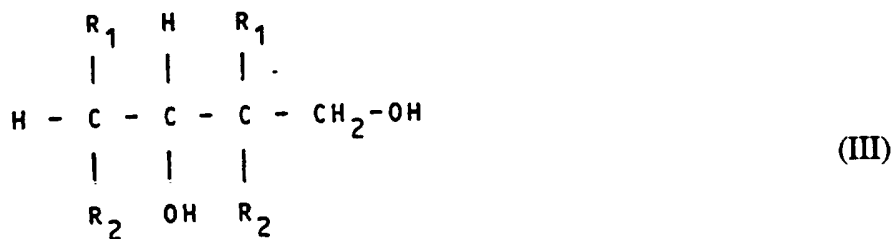
1. Menetelmä yleiskaavan I



tai vastaavasti II

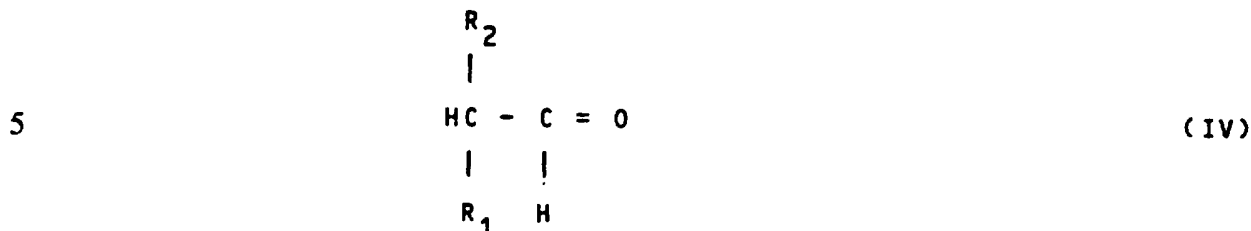


mukaisten monoesterien ja/tai yleiskaavan III



mukaisten diolien valmistamiseksi, joissa kaavoissa R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai

erilaisia ja tarkoittavat alempaa alkyyliä, jonka menetelmän mukaan saatetaan kaavan IV



mukainen aldehydi kosketuksiin alkalihydroksikatalyytin kanssa, t u n -
n e t t u siitä, että alkalihydroksikatalyyttinä käytetään litiumhydroksidin laimeaa vesi-
seosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että litiumhydrok-
sidin konsentraatio on pienempi kuin 20 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että litiumhydrok-
sidin konsentraatio on noin 1 - 12 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että litiumhydrok-
sidin vesiliuos sisältää myös jotain toista alkalimetallihydroksidia, jolloin hydroksidiyh-
disteiden kokonaiskonsentraatio on pienempi kuin 50 paino-%, edullisesti pienempi kuin
20 paino-%.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että litiumhydrok-
sidin vesiliuos sisältää natrium- ja/tai kaliumhydroksidia, jolloin LiOH:n painosuhte
toiseen/toisiin hydroksideihin nähden on 1:100...100:1.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli-
hydroksidi-katalysaattorina käytetään laimeaa vesiliuosta, joka sisältää noin 2 - 10
paino-% natriumhydroksidia ja noin 0,1 - 6 paino-% litiumhydroksidia.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään
laimeaa vesiliuosta, joka sisältää noin 3 - 6 paino-% natriumhydroksidia ja 0,5 - 2

paino-% litiumhydroksidia.

5 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yleiskaavan IV mukainen yhdiste syötetään vähitellen litiumhydroksidia sisältävään vesiliuokseen, jota sekoitetaan sanotun yhdisteen syötön aikana.

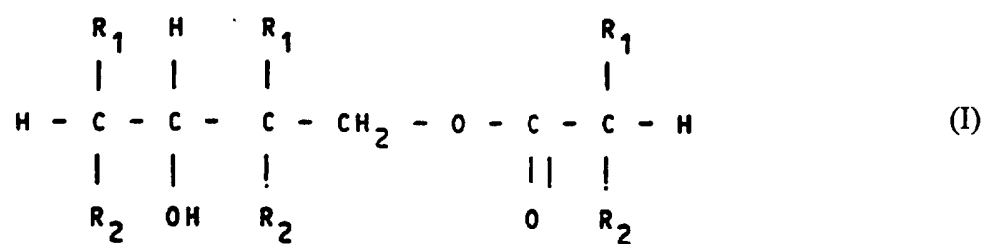
10 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että litiumhydroksidin vesiseos sisältää myös maa-alkalimetallihydroksia, edullisesti kalsium-, barium- ja/tai strontiumhydroksidia.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan panosreaktorissa.

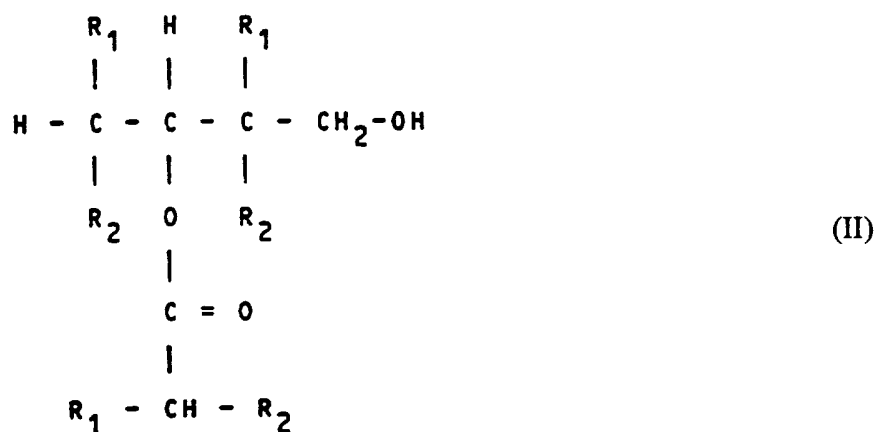
15 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolin monoisobutyraatti.

Patentkrav:

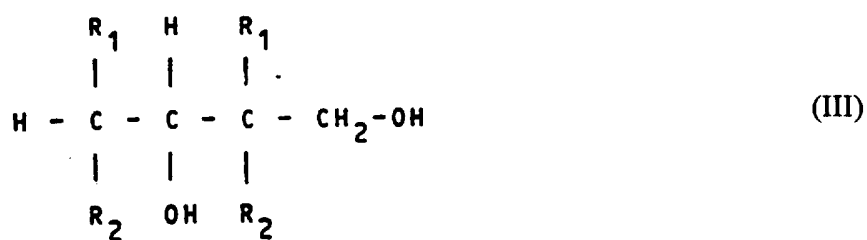
1. Förfarande för framställning av monoestrar med den allmänna formeln I



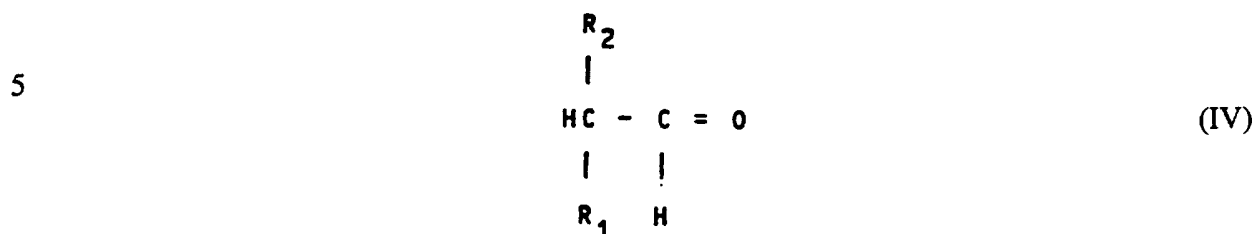
resp. den allmänna formeln II



och/eller för framställning av dioler med den allmänna formeln III



vari R_1 ja R_2 är desamma eller olika och står för en lägre alkyl, enligt vilket förfarande en aldehyd med formeln IV



10 omsätts med en alkalihydroxikatalysator, k ä n n e t e c k n a t av att såsom alkalihydroxidkatalysator används en utspädd vattenlösning av litiumhydroxid.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att koncentrationen av litiumhydroxid är mindre än 20 vikt-%.

15 3. Förfarande enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t av att koncentrationen av litiumhydroxid är ca 1 - 12 vikt-%.

20 4. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att vattenlösningen av litiumhydroxid även innehåller en annan alkalimetallhydroxid, varvid den totala koncentrationen av hydroxidföreningar är mindre än 50 vikt-%, företrädesvis mindre än 20 vikt-%.

25 5. Förfarande enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a t av att vattenlösningen av litiumhydroxid innehåller natrium- och/eller kaliumhydroxid, varvid viktförhållandet av LiOH i förhållande till den/de andra hydroxiden/-erna är 1:100...100:1.

6. Förfarande enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a t av att man som alkalimetallhydroxidkatalysator använder en svag vattenlösning, som innehåller ca 2 - 10 vikt-% natriumhydroxid och ca 0,1 - 6 vikt-% litiumhydroxid.

7. Förfarande enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en svag vattenlösning, som innehåller ca 3 - 6 vikt-% natriumhydroxid och 0,5 - 2 vikt-% litiumhydroxid.

5 8. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att föreningen med den allmänna formeln IV successivt tillförs den litiumhydroxidhaltiga vattenlösningen, som utsätts för omrörning under tillförseln av nämnda förening.

10 9. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att vattenlösningen av litiumhydroxid även innehåller en jordalkalimetallhydroxid, företrädesvis kalcium-, barium- och/eller strontiumhydroxid.

10. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionen genomförs i en satsreaktor.

15

11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att man framställer ett monoisobutyrat av 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol.