

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 832**

51 Int. Cl.:

C07C 29/132 (2006.01)

C07C 29/88 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2014 PCT/JP2014/064741**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14196530**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2014 E 14808437 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 3006422**

54 Título: **Proceso para producir un poli(alcohol hídrico)**

30 Prioridad:

04.06.2013 JP 2013117882

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2019

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**OKANO, SHIGERU;
YADA, KAZUYUKI y
SUZUKI, YUTAKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 698 832 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir un poli(alcohol hídrico)

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un poli(alcohol hídrico). Con más detalle, la invención se refiere a un proceso para producir un poli(alcohol hídrico) de alta pureza que tiene un contenido pequeño de impurezas en la producción de un poli(alcohol hídrico) mediante la reducción de hemiacetal.

10

Técnica Anterior

Se usa poli(alcohol hídrico) como materia prima de una resina sintética y un tensioactivo, un disolvente de alto punto de ebullición y un material de anticongelante. El poli(alcohol hídrico) tiene una excelente propiedad de retención de humedad y una propiedad antibacteriana y tiene la función de reparar la cutícula capilar. Por tanto, el poli(alcohol hídrico) se usa ampliamente como agente de mejora de la sensación para mejorar la dispersión y el deslizamiento de un agente humectante y de productos cosméticos.

15

En dicho uso deseado del poli(alcohol hídrico), se desea un poli(alcohol hídrico) que tenga alta pureza con el fin de evitar problemas de coloración, deterioro del rendimiento y generación de olor no deseado debido a la contaminación de impurezas.

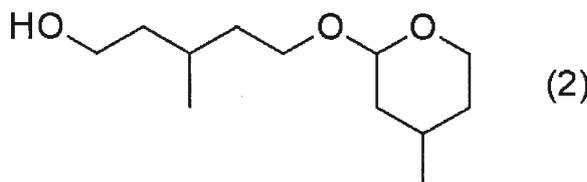
20

Se conocen numerosos métodos como ejemplo de síntesis de poli(alcohol hídrico). A modo de ejemplo, se conoce un método de reducción de un hemiacetal tal como 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano o 2-hidroxitetrahydrofurano (véanse Documentos de Patente 1 a 5).

25

En el Documento de Patente 1, se sintetiza 3-metilpentano-1,5-diol por medio de reacción de hidrogenación de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano. En esta síntesis, se conoce la generación de un compuesto de acetal (en lo sucesivo denominado "MPAE") representado mediante la fórmula (2) como sub-producto.

30

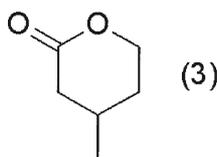


MPAE tiene un punto de ebullición próximo al de 3-metilpentano-1,5-diol y, por tanto, resulta difícil de separar mediante destilación. Esto provoca una disminución del rendimiento desde el punto de vista de la separación de 3-metilpentan-1,5-diol. Por este motivo, a la hora de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano, se propone un método para evitar la cantidad de MPAE como sub-producto por medio de un método de utilización de níquel Raney modificado con molibdeno como catalizador de hidrogenación (Documento de Patente 2) o un método de hidrogenación en presencia de un compuesto básico (Documento de Patente 3).

35

Además, se indica en los Documentos de Patente 2 y 3 que en una reacción de hidrogenación de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano, se genera β-metil-δ-valero-lactona (en lo sucesivo denominada "MVL") representada por medio de la fórmula (3)

40



45

como subproducto, y se propone un método de supresión de su formación.

Por otra parte, en los Documentos de Patente 4 y 5, con el fin de retirar 2-(4-hidroxibutoxi)tetrahydrofurano, que se genera como sub-producto en la producción de 1,4-butanodiol por medio de una reacción de hidrogenación de un producto hidroformilado (2-hidroxitetrahydrofurano) de alcohol alílico y resulta difícil de separar a partir de 1,4-butanodiol por medio de destilación, se propone un método para llevar a cabo la hidrogenación en presencia de agua.

50

Documentos de la Técnica Anterior**Documentos de Patente**

- 5 Documento de Patente 1: JP-A-50-106910
 Documento de Patente 2: JP-A-1-100139
 Documento de Patente 3: WO 2007/125909
 Documento de Patente 4: JP-A-58-167532
 Documento de Patente 5: JP-T-2000-507566

10

Sumario de la invención**Problemas a solucionar por medio de la invención**

- 15 No obstante, en el método del Documento de Patente 2, la cantidad de MPAE como sub-producto es de un 1 %, y existe margen de mejora en cuanto al efecto de supresión de la formación. En el método del Documento de Patente 3, la pureza de poli(alcohol hídrico) obtenido (3-metilpentan-1,5-diol) fue como máximo de un 99,1 %.

20 En el método del Documento de Patente 4, se debería usar un catalizador de metal noble costoso en la reacción de hidrogenación. Además, en el método del Documento de Patente 5, se puede retirar un compuesto de acetal (2-(4-hidroxibutoxi)tetrahidrofurano), pero hubo problemas en cuanto a que el rendimiento de la sustancia diana disminuye por medio de una reacción secundaria de butanodiol y no se logra una pureza suficientemente elevada.

25 En los Documentos de Patente 2 y 3, se comprende que se puede continuar la operación de destilación hasta la no detección de MVL mediante destilación, pero que esto requiere instalaciones de destilación suficientes, lo que supone un problema ya que el coste de las instalaciones aumenta.

30 A la vista de lo anterior, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un proceso capaz de producir un poli(alcohol hídrico) de alta pureza industrialmente ventajoso con buen rendimiento de reducción de hemiacetal.

Medios para solucionar los problemas

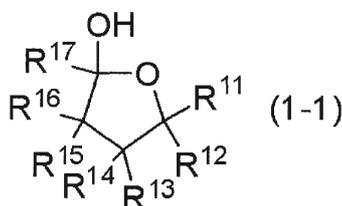
35 Como resultado de intensas investigaciones, los presentes inventores han logrado producir un poli(alcohol hídrico) de alta pureza mediante la adición de agua a una solución de reacción que contiene un poli(alcohol hídrico) obtenido por medio de hidrogenación de un hemiacetal que tiene una estructura específica, y mejorando de forma adicional la reacción en condiciones de hidrogenación.

Es decir, la presente invención es como se muestra a continuación.

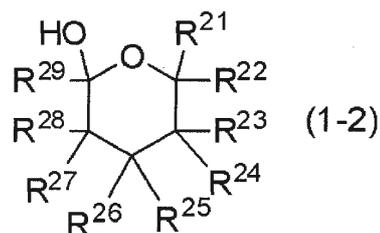
40 [1] Un proceso de producción de un poli(alcohol hídrico), que comprende:

una etapa (I) de hidrogenación de un hemiacetal representado por medio de la fórmula (1-1) o (1-2) siguientes para obtener una solución de reacción (I); y

45 una etapa (II) de adición de agua a la solución de reacción (I) obtenida en la etapa (I) y llevar a cabo de forma adicional la hidrogenación:



50 (en la fórmula (1-1), R¹¹ a R¹⁷ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo que puede tener un grupo funcional, con la condición de que ninguno de R¹¹ a R¹⁷ representa un átomo de hidrógeno);



(en la fórmula (1-2), R²¹ a R²⁹ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo que puede tener un grupo funcional).

[2] El proceso de producción de un poli(alcohol hídrico) como se describe en [1], en el que la cantidad de agua añadida en la etapa (II) es de 1 mol o más basado en los sub-productos en la solución de reacción (I) y de un 20 a un 100 % en masa basado en la solución de reacción (I).

[3] El proceso de producción de un poli(alcohol hídrico) como se describen en [1] o [2], en el que la hidrogenación de la etapa (II) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación es un catalizador heterogéneo, y se selecciona un vehículo de un metal a partir de sílice, alúmina y tierras diatómeas.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el proceso de producción de la presente invención, se puede producir industrialmente de forma ventajosa un poli(alcohol hídrico) de alta pureza que tenga un contenido menor de impurezas con buen rendimiento.

Modo de llevar a cabo la invención

<Etapa (I)>

La Etapa (I) es la hidrogenación de un hemiacetal (1) para obtener una solución de reacción (I).

[Hemiacetal (1)]

Se describe el Hemiacetal (1).

R¹¹ a R¹⁷ en la fórmula (1-1) y R²¹ a R²⁹ en la fórmula (1-2) representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo que puede tener un grupo funcional. No obstante, en la fórmula (1-1), ninguno de R¹¹ a R¹⁷ representa un átomo de hidrógeno.

Como grupo alquilo, se prefiere un grupo alquilo que tenga de 1 a 8 átomos de carbono, se prefiere más un grupo alquilo que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, se prefiere aún más un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo isobutilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo, y se prefiere de forma particular el grupo metilo.

Los ejemplos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo toloilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

Los ejemplos de grupo funcional incluyen un grupo hidroxilo; un grupo éter tal como un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi, grupo butoxi, grupo isobutoxi, grupo s-butoxi, grupo t-butoxi, grupo ciclopentoxi, grupo ciclohexiloxi, grupo 2-metoxietoxi, grupo 2-etoxietoxi, grupo furilo, grupo tetrahidrofurilo, grupo tetrahidropirano, grupo fenoxi, grupo benciloxi, grupo bifeniloxi o grupo naftiloxi; un grupo cetona tal como un grupo acetilo o un grupo benzoilo; un grupo aldehído tal como un grupo formilo; un grupo de ácido carboxílico y su sal metálica; un grupo aciloxi tal como un grupo acetoxi o un grupo benciloxi; un grupo de éster de ácido carbónico tal como un grupo metoxicarboniloxi o un grupo fenoxicarboniloxi; un grupo ciano; un grupo sulfuro tal como un grupo metilsulfanilo o un grupo fenilsulfanilo; un grupo sulfoxido tal como un grupo metilsulfinilo o un grupo fenilsulfinilo; un grupo sulfonilo tal como un grupo metilsulfonilo o un grupo fenilsulfonilo; un grupo de ácido sulfónico y su sal metálica; un grupo sililo tal como un grupo trimetilsililo o un grupo trifenilsililo; un grupo fosfino tal como un grupo dimetilfosfino, grupo dibutilfosfino o grupo difenilfosfino; un grupo de óxido de fosfina tal como un grupo oxodimetilfosfino, grupo oxidibutilfosfino o grupo oxidifenilfosfino; grupo de ácido fosfónico y su sal metálica; y un grupo halógeno tal como un grupo cloro o grupo bromo.

En la presente invención, particularmente se prefiere 2-hidroxi-4-metiltetrahidrofurano o 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano como hemiacetal (1).

[Hidrogenación en la etapa (I)]

Preferentemente, la hidrogenación del hemiacetal (1) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación.

5 El catalizador de hidrogenación no se encuentra particularmente limitado, y se pueden usar catalizadores de hidrogenación convencionales. No obstante, se prefiere un catalizador heterogéneo desde el punto de vista de adición de agua a la solución de reacción (1) en la etapa (II).

10 Los ejemplos de catalizador heterogéneo incluyen un catalizador de paladio tal como paladio/carbono, paladio/alúmina o negro de paladio; un catalizador de rutenio tal como rutenio/carbono, rutenio/alúmina u óxido de rutenio; un catalizador de platino tal como platino/carbono, platino/alúmina u óxido de platino; un catalizador de rodio tal como rodio/carbono o rodio/alúmina; un catalizador de níquel tal como níquel Raney, níquel/tierra diatomea, níquel/alúmina o níquel/sílice; un catalizador de cobre tal como cobre Raney; y un catalizador de cobalto tal como cobalto Raney y/o cobalto/alúmina.

De estos, se prefiere un catalizador de níquel desde el punto de vista de resultado y coste de reacción.

20 Además, preferentemente un vehículo de metal del catalizador heterogéneo está seleccionado entre sílice, alúmina y tierras diatomeas.

Se puede usar el catalizador de hidrogenación de un tipo solo o en forma de mezclas de dos o más tipos del mismo. La cantidad de catalizador de hidrogenación usada no siempre se encuentra limitada, sino que el catalizador de hidrogenación generalmente se usa en una cantidad de preferentemente un 0,1 a un 10 % en masa, y más preferentemente de un 1 a un 5 % en masa, basado en la cantidad total del hemiacetal (1) usado. Cuando la cantidad de catalizador de hidrogenación usado es de un 0,1 % en masa o más, la reacción transcurre a una velocidad de reacción suficiente, lo cual resulta ventajoso. Por otra parte, cuando la cantidad es de un 10 % en masa o menos, se puede evitar la generación de calor o la reacción de auto-replicación debido a una reacción rápida, lo cual resulta ventajoso.

30 El metal del catalizador heterogéneo se puede modificar con un tipo diferente de metal, tal como cromo, molibdeno, aluminio o tungsteno.

En la presente invención, el tipo de hidrogenación puede ser de tipo discontinuo o de tipo continuo.

35 En la presente invención, el método de suministro de hidrógeno al sistema de reacción no se encuentra particularmente limitado, sino que se prefiere el suministro de hidrógeno de forma continua. El hidrógeno se puede diluir con un gas inerte. Además, la presión de reacción en la presente invención no se encuentra particularmente limitada, sino que es preferentemente de 0,1 a 10 MPa, y más preferentemente de 0,2 a 2,0 MPa, como presión parcial de hidrógeno. Cuando la presión parcial de hidrógeno es de 0,1 MPa o más, se obtiene una velocidad de reacción suficiente, lo cual resulta ventajoso. Cuando la presión parcial de hidrógeno es de 10 MPa o menos, no se requiere un reactor costoso que tenga rendimiento resistente a la presión, lo cual resulta económicamente ventajoso.

45 La temperatura de reacción de la hidrogenación de la etapa (I) no está particularmente limitada. En general, la presión de reacción está preferentemente dentro del intervalo de 60 a 180 °C, y más preferentemente de 90 a 150 °C. Cuando la temperatura de reacción es de 60 °C o más, se obtiene una velocidad de reacción suficiente, lo cual resulta ventajoso, y cuando la temperatura de reacción es de 180 °C o menos, se puede evitar de forma suficiente el transcurso de la reacción secundaria, lo cual resulta ventajoso.

50 La solución de reacción (I) obtenida en la etapa (I) contiene sub-productos tales como un compuesto de acetal y un compuesto de lactona, además de un poli(alcohol hídrico) que es una sustancia diana de la presente invención. El "compuesto de acetal" usado en la presente descripción es normalmente un compuesto formado por medio de reacción entre poli(alcohol hídrico) que es un producto deseado, y un hemiacetal (1), y corresponde, por ejemplo, a MFAE y ejemplos y ejemplos comparativos descritos posteriormente, MPAE en la reacción de hidrogenación de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano y 2-(4-hidroxibutoxi)tetrahidrofurano en la reacción de hidrogenación de un producto hidroformilado de (2-hidroxitetrahidrofurano) de alcohol alílico. En la presente descripción, el compuesto de lactona es normalmente un compuesto formado por medio de deshidrogenación parcial de un hemiacetal (1) en condiciones de reacción de hidrogenación, y se corresponde con, por ejemplo, MBL y los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación, y MVL en la reacción de hidrogenación de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano.

60 <Etapa (II)>

La Etapa (II) es una etapa de adición de agua a la solución de reacción (I) obtenida en la etapa (I) y llevando a cabo de forma adicional la hidrogenación.

65

En la Etapa (II), se puede usar directamente la solución de reacción (I) obtenida en la etapa (I), y se puede usar una solución obtenida purificando una vez la solución tras la etapa (I).

[Adición de agua]

5 En caso de llevar a cabo la reacción de forma continua, se puede mezclar previamente agua con la solución de reacción (I) y se puede alimentar, y se pueden alimentar por separado la solución de reacción (I) y el agua.

10 El agua puede ser agua corriente, pero resulta más deseable agua pura o agua destilada. La forma del agua puede ser líquida (agua) y puede ser gaseosa (vapor de agua). El gas (vapor de agua) puede ser un vapor de agua a presión normal y puede ser vapor de agua en estado presurizado.

15 La cantidad de agua añadida viene determinada por el contenido de los sub-productos. La cantidad es preferentemente de 1 mol o más, basado en los sub-productos en la solución de reacción (I), y es preferentemente de un 20 a un 100 % en masa, más preferentemente de un 20 a un 90 % en masa, y aún más preferentemente de un 20 a un 80 % en masa, basado en la solución de reacción (I). Cuando la cantidad de agua es de un 20 % en masa o más, surge el efecto suficiente, se produce la reacción de un compuesto de acetal y un compuesto de lactona que son difíciles de separar mediante destilación, y aumenta el rendimiento de un poli(alcohol hídrico). Además, no tiene lugar la formación de una forma de éter mediante reacción de deshidratación de un poli(alcohol hídrico), lo cual resulta preferido. Cuando la cantidad de agua usada es de un 100 % en masa o menos, la carga térmica aplicada al cambiador de calor no se hace muy grande, lo cual resulta preferido.

[Etapa de hidrogenación (II)]

25 Las condiciones de la hidrogenación en la etapa (II) y los ejemplos específicos y el intervalo preferido de catalizador de hidrogenación son los mismos que se describen en la etapa (I).

30 Mediante la adición de agua a la solución de reacción (I), se hidroliza un compuesto de acetal que es un sub-producto presente en la solución de reacción (I), y se forman un poli(alcohol hídrico) como producto diana y un hemiacetal como materia prima. Mediante hidrogenación posterior, se forma un poli(alcohol hídrico) a partir de un hemiacetal como materia prima. Por medio de esto, se puede aumentar la pureza del poli(alcohol hídrico) como producto diana. Además, dado que el compuesto de lactona se convierte en un poli(alcohol hídrico) como producto diana por medio de hidrogenación, la pureza del poli(alcohol hídrico) aumenta de forma similar. Además, mediante la presencia de agua, se evita la reacción de deshidratación de un poli(alcohol hídrico), de modo que también se evita la formación de un producto de éter, y el rendimiento se puede mantener en un valor elevado.

40 En la presente invención, el uso de un disolvente no resulta esencial, pero se puede usar un disolvente. Se prefiere, como disolvente, un material que no provoque reacción con la materia prima y el producto y se mezcle con la materia prima y el producto para formar una solución uniforme, y ejemplos de disolvente incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano. Cuando se usa el disolvente, la cantidad no está particularmente limitada. No obstante, en general, la cantidad es preferentemente de un 100 % en masa o menos, basado en el hemiacetal (1). Cuando la cantidad de disolvente usado es de un 100 % en masa o menos, dicha cantidad resulta ventajosa desde el punto de vista de retirada del calor de reacción, supresión de los sub-productos y energía requerida en la recuperación del disolvente.

45 La separación del poli(alcohol hídrico) de la solución de reacción obtenida se puede llevar a cabo por medio de destilación ordinaria. La columna de destilación puede ser una columna de placa perforada, un columna con terminación de burbuja o similar. Preferentemente, cuando la purificación por separación por medio de destilación a vacío se lleva a cabo usando una columna rellena con pérdida de baja presión, se puede obtener de forma sencilla un poli(alcohol hídrico) de alta pureza.

Ejemplos

55 La presente invención se describe específicamente a continuación por medio de referencia a los ejemplos, pero debería comprenderse que la invención no se encuentra limitada a esos ejemplos. En los ejemplos, se puede llevar a cabo análisis de cromatografía en las siguientes condiciones, y el rendimiento se obtuvo por medio de un método de patrón interno con método de curva de calibración.

[Condición de análisis de cromatografía de gases]

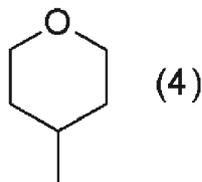
60 Instrumento analítico: GC-2014 (fabricado por Shimadzu Corporation)
 Detector: FID (detector de ionización de llama)
 Columna usada: DB-1 (longitud: 30 m, espesor de membrana: 0,25 µm, diámetro interno: 0,25 mm) (fabricado por Agilent Technologies)

65 Condición de análisis: Temperatura de Inyección: 250 °C, Temperatura de Detección: 250 °C
 Condición de aumento de temperatura: de 60 °C (mantenido durante 5 minutos), aumentando la temperatura a

5 °C/minuto, hasta 210 °C (mantenido durante 5 minutos)

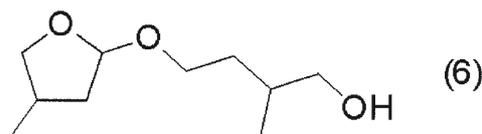
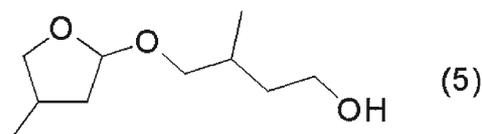
En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (4) se denomina "MTHP".

5



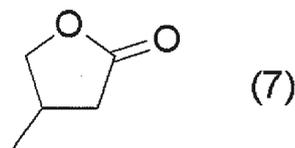
En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, un compuesto de acetal representado por medio de la fórmula siguiente (5) y un compuesto de acetal representado por medio de la fórmula siguiente (6) se denominan colectivamente "MFAE".

10



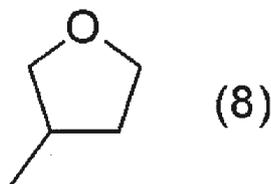
En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, un compuesto de lactona representado por medio de la fórmula siguiente (7) se denomina "MBL".

15



En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (8) se denomina "MTHF".

20



<Ejemplo de Referencia 1>

25

Una solución de tolueno (175 ml) obtenida mediante disolución de (acetilacetato)di-carbonilrodio (36,1 mg, 0,14 mmoles) y tri(2-terc-butil-4-metilfenil)fosfito (11,9 g, 22,8 mmoles) y trietilamina (1,0 g) se añadió a 3-metil-3-buten-1-ol (3,325 ml, 2,840 g), seguido de calentamiento a 80 °C. Se mantuvo la presión en el reactor en 5 MPa con un gas mixto de monóxido de carbono:hidrógeno = 1:1 (relación molar), y se llevó a cabo la reacción con un caudal de gas emanado de 20 l/hora. La conversión de 3-metil-1-buten-1-ol alcanzó un 100 % en 6 horas, y se sometió la solución de reacción obtenida a destilación simple para obtener 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano que tenía una pureza de un 96,3 % (rendimiento: 92,4 %).

30

<Ejemplo de Referencia 2>

Se llevó a cabo la reacción de la misma forma que en el Ejemplo de Referencia 1, exceptuando el uso de alcohol metálico (3,325 ml, 2,840 g) en lugar de 3-metil-3-buten-1-ol (3,325 g, 2,840 g). Se sometió la solución de reacción obtenida a destilación simple para obtener 2-hidroxi-4-metiltetrahidrofurano que tenía una pureza de un 90,1 % (rendimiento: 88,0 %).

<Ejemplo 1>

(Etapa I)

Se añadieron 0,67 g solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % a 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano (1.000 ml, 855 g) obtenido en el Ejemplo de Referencia 1, usando níquel Raney (BK113AW, fabricado por Evonik Degussa Japan Co, Ltd., 30 g) como catalizador de hidrogenación, y se incorporó hidrógeno para lograr una temperatura de reacción: 120 °C y presión de reacción: 0,8 MPa. Una hora después la temperatura alcanzó 120 °C, se alimentaron 2.000 ml de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano que contenía 1,33 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al reactor durante 4 horas. Tras completar la alimentación, se llevó a cabo la reacción por medio de agitación durante 2 horas. Se consumió completamente 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano, y se sometió la solución de reacción obtenida a destilación simple, obteniéndose de este modo 1.972 ml de solución de reacción (1-I) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (92,3 %), MPAE (0,2 %) y MVL (2,0 %).

(Etapa II)

Se añadieron agua destilada (440 g) y níquel/tierras diatomeas (N103LK, fabricado por JGC C&C, 47 g) a la solución de reacción (1-I) (1.130 g) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (92,3 %), MPAE (0,2 %) y MVL (2,0 %), obtenida en la etapa I anterior, y se llevó a cabo la hidrogenación usando hidrógeno para lograr 150 °C y 0,8 MPa. Cinco horas más tarde, la pureza de 3-metilpentan-1,5-diol alcanzó un 93,0 %, el contenido de MPAE fue menor de un 0,1 % y el contenido de MVL fue de un 1,4 %. No se apreció la formación de ningún producto de éter (MTHP) por medio de reacción de deshidratación. El rendimiento de 3-metilpentan-1,5-diol fue de un 101 % (el motivo de que el rendimiento supere el 100 % es que 3-metilpentan-1,5-diol se formó a partir de MPAE y MVL). Esto se destiló con una relación de reflujo de 1 a 2 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, se obtuvo 3-metilpentan-1,5-diol que tenía una pureza de un 99,7 % con un rendimiento de destilación de un 95,0 %. El contenido de MPAE, MVL y MTHP fue menor de un 0,1 %.

<Ejemplo 2>

Se sometió la solución de reacción (1-I) obtenida en el Ejemplo 1 a purificación por medio de destilación a presión reducida con una relación de reflujo de 6 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 20 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation) y se obtuvo una solución de reacción (1-I'). El rendimiento de destilación fue de un 93,0 %, y en la solución de reacción (1-I'), la pureza de 3-metilpentan-1,5-diol fue de un 99,1 %, y MPAE estuvo presente en una cantidad de un 0,2 %.

Se llevaron a cabo la reacción y la purificación de la misma manera que en la etapa II del Ejemplo 1, exceptuando por el uso de la solución de reacción (1-I') en lugar de la solución de reacción (1-I).

Es decir, se añadieron agua destilada (440 g) y níquel/tierras diatomeas (N103LK, fabricado por JGC C&C, 47 g) a la solución de reacción (1-I') (1.130 g) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (99,1 %) y MPAE (0,2 %) y se llevó a cabo la hidrogenación usando hidrógeno para lograr 150 °C y 0,8 MPa. Cinco horas más tarde, la pureza de 3-metilpentan-1,5-diol alcanzó un 99,6 % y el contenido de MPAE fue menor de un 0,1 %. No se apreció la formación de un producto de éter (MTHP) por medio de reacción de deshidratación. El rendimiento de 3-metilpentan-1,5-diol fue de un 100 %. Esto se destiló a una relación de reflujo de 1 bajo 2 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, se obtuvo 3-metilpentan-1,5-diol que tenía una pureza de un 99,8 % con un rendimiento de destilación de un 95,0 %. El contenido de MPAE fue menor de un 0,1 % y MVL y MTHP no se detectaron.

<Ejemplo 3>

Se llevaron a cabo la reacción y purificación de la misma manera que en la etapa I del Ejemplo I, exceptuando el uso de 2-hidroxi-4-metiltetrahidrofurano obtenido en el Ejemplo de Referencia 2 en lugar de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano, se obtuvieron 1.985 ml de una solución de reacción (3-I) que contenía 2-metilbutan-1,4-diol (88,0 %), MFAE (1,9 %) y MBL (0,3 %).

Se sometió la solución de reacción (3-I) a purificación por medio de destilación a presión reducida con una relación de reflujo de 6 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 20 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation), y se obtuvo una solución de reacción (3-I'). El rendimiento de la

destilación fue de un 92 %, y en la solución de reacción (3-I'), la pureza de 3-metilbutan-1,4-diol fue de un 98,0 %, MPAE estuvo presente en una cantidad de un 1,9 % y MBL estuvo presente en una cantidad de un 0,1 %.

Se llevó a cabo la reacción de la misma forma que en la etapa II del Ejemplo 1, exceptuando el uso de un líquido de reacción (3-I') (1.130 g) que contenía 2-metilbutan-1,4-diol (98,0 %), MFAE (1,9 %) y MBL (0,1 %) en lugar de la solución de reacción (1-I). Como resultado de ello, se obtuvo 2-metilbutan-1,4-diol que tenía una pureza de un 99,8 % con un rendimiento de un 102 %. El contenido de MFAE fue de un 0,2 % (el motivo de que el rendimiento superase un 100 % es que 2-metilbutan-1,4-diol se formó a partir de MFAE). No se apreció la formación de un producto de éter (MTHF) por medio de reacción de deshidratación. Esto se destiló con una relación de reflujo de 1 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, se obtuvo 2-metilbutan-1,4-diol que tenía una pureza de un 99,8 % con un rendimiento de destilación de un 96,0 %. El contenido de MFAE fue de un 0,2 % y no se detectaron MTHF ni MBL.

<Ejemplo 4>

Se llevaron a cabo la reacción y la purificación de la misma manera que en la etapa I del Ejemplo 1, exceptuando que no se usó hidróxido de sodio, y se obtuvo una solución de reacción (4-I) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (90,0 %), MPAE (3,6 %) y MVL (6,0 %).

Se llevaron a cabo la reacción y la purificación de la misma forma que en la etapa II del Ejemplo 1, exceptuando el uso de un líquido de reacción (4-I) (1.130 g) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (90,0 %), MFAE (3,6 %) y MVL (6,0 %) en lugar de la solución de reacción (1-I). Como resultado de ello, se obtuvo 3-metilpentan-1,5-diol que tenía una pureza de un 99,7 % con un rendimiento de reacción de un 103 % y un rendimiento de destilación de un 95,0 % (el motivo de que el rendimiento supere 100 % es que se formó 3-metilpentan-1,5-diol a partir de MPAE y MVL). No se apreció la formación de un producto de éter (MTHF) por medio de reacción de deshidratación. El contenido de MPAE fue de un 0,2 % y no se detectaron MVL ni MTHP.

<Ejemplo 5>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 4, exceptuando el cambio de la cantidad de agua destilada hasta 250 g. Como resultado de ello, el rendimiento de reacción fue un 98 %, y MTHP estuvo presente en una cantidad de un 0,3 % como producto recién detectado. La solución de reacción se purificó de la misma manera que en el Ejemplo 4, y se obtuvo 3-metilpentan-1,5-diol que tenía una pureza de un 99,5 % con un rendimiento de destilación de un 92 %. El contenido de MPAE fue de un 0,2 % y no se detectaron MVL ni MTHP.

<Ejemplo Comparativo 1>

Se sometió la solución de reacción (1-I) a purificación por medio de destilación a presión reducida con una relación de reflujo de 6 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 20 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, el rendimiento de destilación fue de un 93 %, la pureza de 3-metilpentan-1,5-diol fue de un 99,1 %, el contenido de MPAE fue de un 0,2 %, MVL fue de un 0,1 % y MTHP fue de un 0,1 %.

<Ejemplo Comparativo 2>

Se sometió la solución de reacción (3-I) a purificación por medio de destilación a presión reducida con una relación de reflujo de 6 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 20 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, el rendimiento de destilación fue de un 92 %, la pureza de 3-metilpentan-1,5-diol fue de un 98,0 %, el contenido de MFAE fue de un 1,9 %, y MTHF fue un 0,1 %. No se detector MBL.

<Ejemplo Comparativo 3>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 3, exceptuando que no se añadió agua destilada. Como resultado de ello, el rendimiento de reacción fue de un 95 %, y la pureza de 2-metilbutan-1,4-diol disminuyó hasta un 95,0 %. MTHF estuvo presente en una cantidad de un 3,0 % como sub-producto recién detectado. El contenido de MFAE fue de un 1,9 %. No se detectó MBL. Esto se destiló con una relación de reflujo de 1 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, el rendimiento de destilación fue de un 95,0 %, y la pureza de 2-metilbutan-1,4-diol fue de un 97,8 %, el contenido de MFAE de un 1,9 % y MTHF de un 0,1 %.

<Ejemplo 6>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 3, exceptuando que la cantidad de agua destilada se disminuyó hasta 55 g. Como resultado de ello, el rendimiento de reacción fue de un 96 %, y la pureza de 2-

metilbutan-1,4-diol disminuyó hasta un 95,5 %. MTHF estuvo presente en una cantidad de un 2,5 % en forma de sub-producto recién detectado. El contenido de MFAE fue de un 1,5 %. MBL no se detectó. Esto se destiló con una relación de reflujo de 1 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, el rendimiento de destilación fue de un 95,0 %, la pureza de 2-metilbutan-1,4-diol fue de un 98,4 %, el contenido de MFAE fue de un 1,5 % y MTHF fue menor de un 0,1 %.

<Ejemplo 7>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 3, exceptuando que la cantidad de agua destilada se disminuyó hasta 110 g. Como resultado de ello, el rendimiento de reacción fue de un 97 %, y la pureza de 2-metilbutan-1,4-diol disminuyó hasta un 96,2 %. MTHF estuvo presente en una cantidad de un 1,8 % en forma de sub-producto recién detectado. El contenido de MFAE fue de un 1,2 %. MVL no se detectó. Esto se destiló con una relación de reflujo de 1 a 3 Torr usando una columna de destilación que tenía 5 placas rellenas con HELI PACK N° 2 (fabricado por TO-TOKU Engineering Corporation). Como resultado de ello, el rendimiento de destilación fue de un 95,0 %, la pureza de 2-metilbutan-1,4-diol fue de un 98,7 %, el contenido de MFAE fue de un 1,2 % y MTHF fue menor de un 0,1 %.

<Ejemplo Comparativo 4>

Se añadieron agua destilada (250 g) y níquel/tierras diatomeas (N103LK, fabricado por JGC C&C, 47 g) como catalizador de hidrógeno a 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano (1.000 ml, 855 g) obtenido en el Ejemplo de Referencia 1, y se incorporó hidrógeno para lograr una temperatura de reacción de 120 °C y una presión de reacción de 0,8 MPa. Una hora después de que la temperatura alcanzase 120 °C, se añadieron 2.000 ml de 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano que contenía 500 g de agua destilada al reactor durante 4 horas. Tras completar la alimentación, se llevó a cabo la reacción mediante agitación durante 2 horas. Se consumió por completo 2-hidroxi-4-metiltetrahidropirano. Se sometió la solución de reacción obtenida a destilación simple. Como resultado de ello, se obtuvieron 1.950 ml de una solución de reacción (6-l) que contenía 3-metilpentan-1,5-diol (78,3 %), MTHP (3,0 %), MPAE (10,2 %) y MVL (3,0 %).

Aplicabilidad industrial

El poli(alcohol hídrico) obtenido por medio del proceso de producción de la presente invención se puede utilizar ampliamente en un uso que requiera un producto de alta pureza sacado de una materia prima de una resina sintética y un tensioactivo, un disolvente de alto punto de ebullición, un material de solución anticongelante, y un agente de mejora de la sensación para mejorar la dispersión y el deslizamiento de un agente humectante y productos cosméticos.

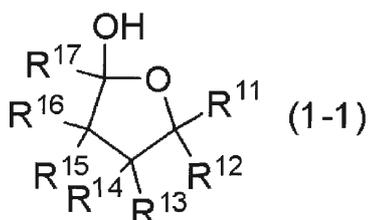
Aunque se ha descrito la presente invención con detalle y haciendo referencia a las realizaciones específicas, resulta evidente para el experto en la materia que se pueden llevar a cabo diversas modificaciones y cambios sin que ello suponga apartarse del alcance y espíritu de la presente invención.

La presente solicitud se basa en la Solicitud de Patente Japonesa N° 2013-117882 presentada el 4 de junio de 2013, cuyo contenido se incorpora por referencia en la presente memoria.

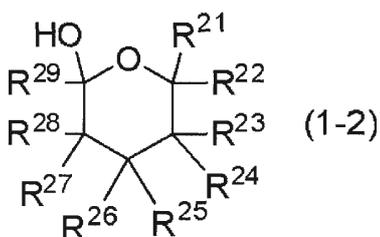
REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción de un poli(alcohol hídrico), que comprende:

- 5 una etapa (I) de hidrogenación de un hemiacetal representado por medio de las fórmulas (1-1) o (1-2) siguientes para obtener una solución de reacción (I); y
 una etapa (II) de adición de agua a la solución de reacción (I) obtenida en la etapa (I) y llevar a cabo de forma adicional la hidrogenación:



15 en la que R¹¹ a R¹⁷ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo que pueden tener un grupo funcional, con la condición de que ninguno de R¹¹ a R¹⁷ represente un átomo de hidrógeno;



en la que R²¹ a R²⁹ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo que pueden tener un grupo funcional.

2. El proceso de producción de un poli(alcohol hídrico) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de agua añadida en la etapa (II) es de 1 mol o más basado en los sub-productos en la solución de reacción (I) y de un 20 a un 100 % en masa basado en la solución de reacción (I).
- 25 3. El proceso de producción de un poli(alcohol hídrico) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la hidrogenación de la etapa (II) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación es un catalizador heterogéneo, y se selecciona un vehículo de un metal a partir de sílice, alúmina y tierras diatómeas.