(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5485547号
(P5485547)

(45)発行日　平成26年5月7日(2014.5.7)　(24)登録日　平成26年2月28日(2014.2.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 67/08	(2006.01)	C07C	67/08	
C07C 69/82	(2006.01)	C07C	69/82	A
C07C 67/54	(2006.01)	C07C	67/54	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 4　(全 6 頁)

(21)出願番号	特願2008-526045 (P2008-526045)
(86)(22)出願日	平成18年7月26日 (2006.7.26)
(65)公表番号	特表2009-504645 (P2009-504645A)
(43)公表日	平成21年2月5日 (2009.2.5)
(86)国際出願番号	PCT/US2006/028942
(87)国際公開番号	WO2007/021475
(87)国際公開日	平成19年2月22日 (2007.2.22)
審査請求日	平成21年5月14日 (2009.5.14)
(31)優先権主張番号	11/202,975
(32)優先日	平成17年8月12日 (2005.8.12)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　594055158
イーストマン　ケミカル　カンパニー
アメリカ合衆国　３７６６０　テネシー州　キングスポート　ウイルコックス　ドライブ　サウス　２００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

反応領域で、チタン触媒の存在下に、テレフタル酸（ＴＰＡ）を２－エチルヘキサノール（ＥＨ）と接触させることを含んでなり、全圧を１００～４００ｋＰａ［１～４バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］に保持し、温度を１８０～２７０℃に保持し、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持し、そしてジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造の間、不活性気体を、時間当り、反応混合物の体積当り、２～５倍の気体体積の範囲で、反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物の表面より下に供給して、反応領域から水とＥＨの混合物を除去するジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造方法。

【請求項２】

前記チタン触媒が式：Ｔｉ（ＯＲ）$_4$（ここでＲは炭素原子数１～８のアルキル基である）を有するチタニウムテトラアルコキシドである請求項１に記載の方法。

【請求項３】

反応領域で、チタニウムテトラアルコキシド触媒の存在下に、テレフタル酸（ＴＰＡ）を２－エチルヘキサノール（ＥＨ）と接触させることを含んでなり、全圧を２００～３５０ｋＰａ［２～３．５バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］に保持し、温度を１８０～２６０℃に保持し、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持し、そしてジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造の間、不活性気体を、時間当り、反応混合物の体積当り、２～５倍の気体体積の速度で反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物の表面より下に供給して、反応領域から水とＥＨの混合物を除去するジ－（２－エチルヘキシル）テレフタ

レートの製造方法。
【請求項４】
前記チタニウムテトラアルコキシド触媒が式：Ｔｉ（ＯＲ）$_4$（ここでＲは炭素原子数１～８のアルキル基である）を有し、そして当該触媒の反応混合物中の濃度が、重量で１００万部当り５０～２００部のチタン（Ｔｉ）濃度を与える量である請求項３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、テレフタル酸（ＴＰＡ）からのジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造に関する。より詳しくは、本発明は、反応混合物から反応水（water of reaction）を除去しながら、高温高圧でＴＰＡを２－エチルヘキサノール（ＥＨ）でエステル化することによるジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートは、ジオクチルテレフタレート又はＤＯＴＰとしても知られ、ポリ塩化ビニルなど種々のポリマー材料の可塑剤として使用されている。ＤＯＴＰは、ジメチルテレフタレート（ＤＭＴ）とＥＨとのチタネート触媒エステル交換によって製造することができる。ＤＭＴのエステル交換に使用される条件と同様の条件下でのＴＰＡとＥＨとの直接エステル化反応では、反応速度の遅さと時々起る発泡の問題がもたらされた。特許文献１には、水を、アルコールと共に、共沸蒸留により除去するエステル化方法が開示されている。特許文献２（特許文献３）には、高温高圧でのＴＰＡとＥＨとの反応が開示されている。特許文献４には、少なくとも一つのC_9～C_{18}の一価アルコール及び２－エチルヘキサノールと、テレフタル酸との反応によるテレフタル酸エステルの製造が開示されている。この反応の間に生成する水は除去し、アルコールは分離してシステムに再循環する。最後に、特許文献５には、水とアルコール反応体の一部を反応混合物から除去することを含む多段エステル化法が開示されている。
【０００３】
【特許文献１】米国特許出願公開第２００２／０２８９６３号明細書
【特許文献２】特開昭６０－００４１５１号公報
【特許文献３】特公平０３－００４０５２号公報
【特許文献４】特開２００１－０３１７９４号公報
【特許文献５】米国特許第５，５３２，４９５号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明者らは、ＴＰＡとＥＨとの高温高圧（elevated pressure and temperature）でのエステル化反応によるテレフタル酸ジ－（２－エチルヘキシル）の製造方法で、そのエステル化反応工程の間に、反応水とＥＨを除去する方法について開発してきた。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
従って、本発明は、反応領域（反応ゾーン）で、チタン触媒の存在下に、ＴＰＡをＥＨと接触させることを含むジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造方法において、全圧を１００～４００ｋＰａ［１～４バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］に保持し、温度を１８０～２７０℃に保持し、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持し、そしてジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造の間、不活性気体を反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物に通して、反応領域から水とＥＨの混合物を除去するようにする方法を提供するものである。本発明者らの新規な方法は、発泡の問題が観察されることなく、良好な反応速度でＴＰＡ反応体の高転換率で所望のジエステル製品を提供する。
【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】
本発明のエステル化工程（プロセス）は、圧力容器を含む反応領域中で、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持しながら実施する。反応領域内の圧力及び温度は１００～４００ｋＰａ［１～４バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］及び１８０～２７０℃に保持する。好ましい圧力及び温度は２００～３５０ｋＰａ（２～３．５ｂａｒｇ）及び１８０～２６０℃である。
【０００７】
本発明の重要な特徴は、エステル化工程の間に、ＥＨと共に反応水を除去することである。ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持するには、エステル化工程の間、その反応容器にＥＨを加えることが必要である。反応領域から除去されたＥＨ／水混合物又は共沸混合物は、ＥＨに富んだ有機相及び水性相に分離することができ、そのＥＨに富んだ有機相は反応領域に戻すことができる。或いは、ＥＨ：ＴＰＡのモル比は、新たなＥＨの添加によって２：１～２．５：１に保つこともできる。
【０００８】
反応領域からの反応水の除去は、反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物へ不活性気体を通すことによって助けられる。窒素が、最も安価であるため、好ましい不活性気体である。不活性気体は、典型的には、ＴＰＡ／ＥＨ反応混合物の表面より下に、慣用の導管によって又はガス散布装置を介して供給する。不活性気体は断続的に又は不連続的に供給してもよいが、エステル化反応の開始時に連続的に供給するのが好ましい。ＴＰＡ／ＥＨ反応混合物に通す不活性気体の量は大幅に変動させることができるが、典型的には、時間当り、反応混合物の体積当り、気体体積の２～５倍の範囲である。
【０００９】
チタン触媒は、反応混合物中に可溶な、即ちＥＨ及びジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレート生成物中に可溶な、任意のチタン化合物とすることができる。適当なチタン化合物の例には、式：$Ti(OR)_4$（ここでＲは炭素原子数１～８のアルキル基である）を有するチタニウムテトラアルコキシドが含まれる。チタン化合物の触媒的に有効な量は、一般に、反応混合物中、重量で１００万部当り５０～２００部のチタン（Ｔｉ）濃度を与えるような量である。本発明の方法はバッチ方式、半連続方式又は連続方式で実施することができる。バッチ方式では、攪拌された圧力容器に、ＴＰＡ、ＥＨ及び触媒を充填し、加熱加圧し、そして反応混合物に不活性気体を通しながら、エステル化を実施する。ＥＨ／水の混合物を除去し、ＥＨを、プロセスの過程にわたって反応容器に供給する。プロセスの最後に、ジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレート生成物を容器から回収し、慣用の手順に従って精製する。連続操作は、所定の温度、圧力及び液レベルに保持されている圧力容器に、連続的に又は断続的に、ＴＰＡ、ＥＨ及び触媒を供給し、そしてその容器から、連続的に又は断続的に、ＥＨ、水と生成物を含む反応混合物を取り出すことを含む。生成物を含む反応混合物は１基又はそれ以上の第二の反応容器に供給することができ、そこでＴＰＡ及び／又はＴＰＡ半エステルのジエステル生成物への転化を完結する。
【００１０】
最も簡単な態様では、反応容器は、戻りＥＨ反応体のための１つの入口及び、分溜カラムの代わりに、揮発物質を除去するための制御弁を装着することができる。反応器には、テレフタル酸、過剰の２－エチルヘキサノール及び、触媒量のチタニウムテトライソプロポキシド（ＴＩＰＴ）のようなチタン触媒を充填する。混合物を加熱し攪拌することにより、圧力の増大並びに、ＴＰＡのＤＯＴＰへのエステル化及びＥＨと水を含む揮発物質の放出の両方が生じる。揮発成分は、主として反応水及び未反応ＥＨからなる。これらの成分は、不活性気体パージの助けで反応器の外に掃去し、濃縮し、そして２－エチルヘキサノールは、水から分離して、ポンプを介してオートクレーブに戻すことができる。反応生成物は、典型的には、再循環のための未反応ＴＰＡを濾別することにより精製する。粗生成物（濾液）は、次いで２．５重量％ＮａＯＨ水溶液で中和し、水で洗浄して濾過する。過剰の２－エチルヘキサノールは減圧下でストリッピングし、次いで残滓をスチームストリッピングする。ストリッピングされた生成物は、活性炭で１時間処理し、次いでフィル

ターを通して濾過して最終生成物を得る。

【００１１】

好ましい態様において、本方法は、ＴＰＡをスクリューフィーダーによって適当な反応容器に添加し、ポンプ供給混合物としてＥＨ／触媒を、還流コンデンサー／デカンターを組合せて装備した攪拌された加圧反応容器に添加して、反応水を除去でき且つ、未反応ＥＨを反応器に戻すことができるようにすることにより、連続方式で実施することができる。この反応器からの流出物は、１基又はそれ以上の一連の仕上げ反応器に通すことができ、そこで水の除去によるＤＯＴＰへの転化が継続される。この反応生成物は、バッチ方式の例で列挙した工程に適合する方法により、更に処理し精製することができる。

【実施例】

【００１２】

本発明により提供される方法を、以下の実施例により更に詳説する。別段の記載がない限り、記載された百分率はすべて重量基準である。

【００１３】

５００ｍＬのオートクレーブに、ＴＰＡ１３７．９ｇ（０．８３モル）、ＥＨ２５０ｇ（１．９２モル）及びＴＩＰＴ触媒１２５ｐｐｍ（０．０４８ｇ）を充填した。オートクレーブは、攪拌機、ＴＰＡ／ＥＨ触媒混合物の表面下にＥＨ及び窒素を供給するための導管、圧力リリーフ導管並びに水とＥＨの除去用制御弁（背圧制御装置）付き導管を装着した。次いでオートクレーブをシールし、オートクレーブ内圧力１００ｋＰａ（１ｂａｒｇ）を発生させるように、ほぼ１８０℃まで加熱した。反応が進行するに従って、水とＥＨの混合物を除去し、ＥＨはポンプでオートクレーブに戻した。水の除去を促進するため、再循環ＥＨと共に、窒素を供給した。合計の反応時間は、最高温度２６０℃及び最大オートクレーブ圧約３００ｋＰａ（３ｂａｒｇ）で、１０．５時間であった。未反応ＴＰＡ（１４ｇ）は濾過により回収した。次いで、粗生成物は２．５％ＮａＯＨ水溶液で中和し、水で洗浄し濾過した。過剰のＥＨは減圧下にストリッピングし、次いで残滓を水蒸気抽出した。ストリッピングされた生成物は、９０℃で１時間、活性炭により処理し、次いでフィルターを通して濾過して生成物１３６．６ｇ（転化率約８０％）を得た。分析（ガスクロマトグラフィー、面積百分率）：ＥＨ０．０４％；ジ－（２－エチルヘキシル）フタレート０．０７％；メチル（２－エチルヘキシル）テレフタレート０．１３％；未知物０．０２％；ＤＯＴＰ９９．４２％。着色（ＰＣＳ）：２０。

【００１４】

比較実験は大気圧で実施した。オーバーヘッド攪拌機、温度計、加熱マントル及び蒸気デカンターを取り付けた２Ｌ丸底フラスコに、ＴＰＡ３５０ｇ（２．１０７モル）、ＥＨ６８７ｇ（５．２８モル）及びＴＩＰＴ０．２０８ｇ（２００ｐｐｍ）を添加した。加熱により、反応が温度約１８０℃で開始した。温度は６時間でゆっくりと１８９℃に達した。１０時間の反応時間の後、温度は２０２℃に達した。反応時間約１４時間が終わるまで、温度は２０５℃に保持した。温度は、次に１５時間で２１０℃、１８時間で２２２℃に達し、最後の温度は２３０℃で、その温度を２時間保持した。従って、水の放出が反応の停止した点まで低下するまでに、２１．５時間の反応時間が必要であった。理論量７５．８ｇの中から水を含む溜出物を合計７３．５ｇ収集した。粗生成物は、合計１２５．３ｇである揮発物質をストリッピングした。残滓は７３３．７ｇと計量され、収率は８８．９％であった。分析（ガスクロマトグラフィー、面積百分率）：ＥＨ０．０４％；ジ－（２－エチルヘキシル）フタレート０．０４％；ＤＯＴＰ異性体０．３６％；ＤＯＴＰ９９．３９％。着色（ＰＣＳ）：４０。

【００１５】

本発明を、その好ましい態様を具体的に参照して詳細に記載してきたが、その変更や修正が、本発明の精神及び範囲内においてもたらされ得ることを理解されたい。

以下に、本発明及びその関連態様を記載する。

態様１．反応領域で、チタン触媒の存在下に、テレフタル酸（ＴＰＡ）を２－エチルヘキサノール（ＥＨ）と接触させることを含んでなり、全圧を１００～４００ｋＰａ［１～

４バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］に保持し、温度を１８０～２７０℃に保持し、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持し、そしてジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造の間、不活性気体を反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物に通して、反応領域から水とＥＨの混合物を除去するジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造方法。

態様２．前記不活性気体を、時間当り、反応混合物の体積当り、２～５倍の気体体積の速度でＴＰＡ／ＥＨ反応混合物に通す態様１に記載の方法。

態様３．前記チタン触媒が式：Ｔｉ（ＯＲ）$_4$（ここでＲは炭素原子数１～８のアルキル基である）を有するチタニウムテトラアルコキシドである態様２に記載の方法。

態様４．反応領域で、チタニウムテトラアルコキシド触媒の存在下に、テレフタル酸（ＴＰＡ）を２－エチルヘキサノール（ＥＨ）と接触させることを含んでなり、全圧を２００～３５０ｋＰａ［２～３．５バール・ゲージ圧（ｂａｒｇ）］に保持し、温度を１８０～２６０℃に保持し、ＥＨ：ＴＰＡのモル比を２：１～２．５：１に保持し、そしてジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造の間、不活性気体を、時間当り、反応混合物の体積当り、２～５倍の気体体積の速度で反応領域のＴＰＡ／ＥＨ反応混合物に通して、反応領域から水とＥＨの混合物を除去するジ－（２－エチルヘキシル）テレフタレートの製造方法。

態様５．前記チタニウムテトラアルコキシド触媒が式：Ｔｉ（ＯＲ）$_4$（ここでＲは炭素原子数１～８のアルキル基である）を有し、そして当該触媒の反応混合物中の濃度が、重量で１００万部当り５０～２００部のチタン（Ｔｉ）濃度を与える量である態様４に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(72)発明者 クック，スティーブン リロイ
アメリカ合衆国，テネシー ３７６６０，キングスポート，ワイルドウッド ドライブ ２６３６
(72)発明者 トムリン，クリストファー フレッチャー
アメリカ合衆国，テネシー ３７６６０－５６３０，キングスポート，クリアウッド アベニュ ９１２
(72)発明者 ターナー，フィリップ ウェイン
アメリカ合衆国，テネシー ３７６１７，ブラウントビル，ハマー ロード ３３５

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開２００１－０３１７９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３３９０７５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０７１１５１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２７３７２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－００４１５１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１２９１４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｂ ３１／００－６３／０４
Ｃ０７Ｃ １／００－４０９／４４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）