

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4171889号

(P4171889)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008. 10. 29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 51/487 (2006. 01) C O 7 C 51/487
C O 7 C 63/333 (2006. 01) C O 7 C 63/333
C O 7 C 63/26 (2006. 01) C O 7 C 63/26 L
C O 7 C 63/38 (2006. 01) C O 7 C 63/38
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-585370 (P2002-585370)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/004037
 (87) 国際公開番号 W02002/088066
 (87) 国際公開日 平成14年11月7日 (2002. 11. 7)
 審査請求日 平成17年3月29日 (2005. 3. 29)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-131093 (P2001-131093)
 (32) 優先日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (72) 発明者 小松 眞
 茨城県つくば市和台2番地 三菱瓦斯化
 学株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 稲荷 雅人
 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地
 三菱瓦斯化学株式会
 社 水島工場内
 審査官 松澤 優子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカルボン酸の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粗芳香族ポリカルボン酸を水性媒体中でスラリー状態にあり、かつ、酸素濃度 1 ppm 以下の状態で、触媒成分が結晶に混入することを防止しつつ、担体にパラジウムを担持した触媒と接触させることを特徴とする芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 2】

水素存在下で担体にパラジウムを担持した触媒と接触させる請求項 1 に記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 3】

酸素濃度 1 ppm 以下の状態および水素の不存在下で担体にパラジウムを担持した触媒と接触させる請求項 1 に記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 4】

バスケット内に担体にパラジウムを担持した触媒を保持してスラリー中に浸漬することにより、触媒成分が精製芳香族ポリカルボン酸の結晶に混入することを防止する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 5】

芳香族ポリカルボン酸がテレフタル酸である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 6】

芳香族ポリカルボン酸が 2, 6-ナフタレンジカルボン酸である請求項 1 ～ 4 のいずれか

10

20

に記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【請求項 7】

芳香族ポリカルボン酸が 4, 4'-ビフェニルジカルボン酸である請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族ポリカルボン酸の精製方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、芳香族ポリカルボン酸の精製方法に関し、詳しくはポリアルキル芳香族炭化水素の液相酸化により得られた粗芳香族ポリカルボン酸から重合阻害物質や着色原因物質を除去することにより、直接重合に使用して高分子量でかつ着色のないポリエステル樹脂等を得ることが可能となるような芳香族ポリカルボン酸の精製方法に関するものである。

10

背景技術

芳香族ポリカルボン酸は、化成品中間体として商業的に重要な品目であり、繊維やボトル、フィルム、電子材料用途に用いられるポリエステルやポリアミド、ポリイミド、液晶ポリマー等の原料として幅広い需要を持っている。

現在、工業的に幅広い用途を持つ芳香族ポリカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ポリカルボン酸の製造方法としては、キシレンや、ジアルキルナフタレン、ジアルキルビフェニル、テトラアルキルナフタレン、テトラアルキルビフェニル等のポリアルキル芳香族炭化水素を、酢酸溶媒中で Co や Mn 等の重金属と臭素化合物の存在下で、分子状酸素により高温、高圧で酸化する方法や、硝酸やクロム酸等の存在下で空気酸化する方法等が知られている。この酸化反応により得られる芳香族ポリカルボン酸には、酸化反応の中間生成物であるモノカルボン酸類やアルデヒド類、触媒由来の臭素付加物や金属成分、および構造不明の着色成分が不純物として含まれている。

20

また、近年ポリエステル等プラスチックのリサイクルの必要性が高まり、PET ボトルの分解等により、原料の循環再利用が行われつつある。しかしながら、それらの分解により得られる芳香族ポリカルボン酸には、通常着色物質や異物等の不純物が含まれている。

これらの不純物を含む芳香族ポリカルボン酸をジオール類やジアミン類と重合する原料として用いた場合、得られる樹脂は耐熱性、機械的強度、寸法安定性等の物理的特性や機械的特性が低下するため、ポリエステルやポリアミド、ポリイミド等の原料として用いることができない。また、酸化して得られる粗芳香族ポリカルボン酸は、一般に黄色あるいは黒色に着色しており、ボトルやフィルム等、特に透明性の要求される用途にはそのまま用いることができない。

30

このため、例えばテレフタル酸の精製方法としては、粗製のテレフタル酸を、水を溶媒として 260～280℃の高温で完全に溶解させた後、活性炭に担持されたパラジウム触媒を用いて水素化し、重合阻害物質、着色原因物質などの不純物を還元し、この溶液からテレフタル酸を晶析させる方法が広く行われており、直接重合に用いることが出来る精製テレフタル酸を得ることができる（特公昭 41-16860 号公報参照）。

この方法は、高温の水に溶解易いテレフタル酸であるが、生産性を高めるためには 260～280℃の高温とする必要があり、従って高圧が必要になり、高温のための副反応、例えば核水素化などが起り易く、また装置の腐食に配慮した材質等の選定が必要である。

40

また、ナフタレンジカルボン酸やビフェニルジカルボン酸は、テレフタル酸に比べて水への溶解度が一桁近く低いので、このような精製方法を適用しようとした場合、生産性良く精製するためには、280℃を超えた更なる高温を必要とし、実用化が極めて困難である。

一般に有機化合物の精製は、蒸留や晶析、吸着等の操作により、あるいはそれらの方法を組み合わせることにより行われる。しかしながら、芳香族ポリカルボン酸は、沸点よりも自己分解温度の方が低いため蒸留による精製が実質的に不可能である。また、芳香族ポリカルボン酸は、通常工業的によく用いられる溶媒に対して溶解度が低いため晶析による精

50

製も困難である。特にナフタレンポリカルボン酸やビフェニルポリカルボン酸は、種々の溶媒に対して難溶性であり、工業的に有利な高純度ナフタレンポリカルボン酸や高純度ビフェニルポリカルボン酸の製造方法は未だ確立されていない。

発明の開示

本発明の目的は、上記のように精製が困難な芳香族ポリカルボン酸を効率良く精製し、直接重合に使用して高分子量でかつ着色のないポリエステル樹脂等を得ることが可能となるような芳香族ポリカルボン酸の精製方法を提供することである。

本発明者は上記の如き課題を有する芳香族ポリカルボン酸の精製方法について鋭意検討した結果、酸素不存在下で、スラリー状態、すなわち、水性媒体中で溶解した芳香族カルボン酸と不溶解芳香族カルボン酸が共存するような温度で、触媒成分が精製芳香族ポリカルボン酸に混入することを防止しつつ、金属触媒と接触させるようにすれば、低温で副物の生成を抑制しつつ酸化反応の中間生成物や着色成分等の不純物が水素化ないし脱カルボニル化されて除去され、直接重合に使用して高分子量でかつ着色のないポリエステル樹脂等を得ることができ、生産性も良好に精製できることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、粗芳香族ポリカルボン酸を水性媒体中でスラリー化し、酸素不存在下で、触媒成分が結晶に混入することを防止しつつ、金属触媒と接触させることを特徴とする芳香族ポリカルボン酸の精製方法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる芳香族ポリカルボン酸は、例えばベンゼン、ナフタレン、ビフェニル等の芳香族炭化水素に、2個以上のカルボキシ基が結合したものである。特に芳香族ポリカルボン酸の製造方法は特に限定されないが、例えば前記芳香族炭化水素にメチル基、エチル基、イソプロピル基等のアルキル基、あるいはホルミル基、アセチル基等の、酸化することによりカルボキシ基を形成する官能基を複数置換した化合物を原料として、酸化することにより得られる。

現在、工業的に幅広い用途を持つ芳香族ポリカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸等が挙げられる。

複数置換基を有する芳香族炭化水素を酸化して芳香族ポリカルボン酸に至るまでの中間体として生成するフォルミル化物、例えば、テレフタル酸の製造に際しては4-カルボキシベンズアルデヒド、ナフタレンジカルボン酸の製造に際してはフォルミルナフトエ酸は、除去困難な不純物であり、その後の重合に際しての重合阻害物質や着色原因物質となる。本発明の方法において酸素不存在下で金属触媒と接触させることにより、粗芳香族ポリカルボン酸中の上記のような重合阻害物質や着色原因物質を水素化ないし脱カルボニル化するものであり、水素存在下で金属触媒と接触させた場合には重合阻害物質や着色原因物質の水素化が行なわれ、水素および酸素不存在下で金属触媒と接触させた場合には重合阻害物質や着色原因物質の脱カルボニル化が行なわれて、これらの不純物が除去される。

水素化や脱カルボニル化するための触媒は、精製条件下で活性があり、かつ劣化しにくい金属触媒なら如何なる触媒でも良く、担体に触媒成分を担持した触媒が一般に使用される。

担持される金属としては、第8族金属、すなわち、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウムなどの貴金属やコバルト、ニッケルなどが挙げられる。担体としては芳香族カルボン酸を含む高温水溶液に耐える活性炭が好ましい。

水素化や脱カルボニル化を行なう温度や圧力は、対象となる芳香族ポリカルボン酸の種類やその不純物の状態および用いられる触媒により異なり、副反応を抑制しつつ重合阻害物質や着色原因物質の水素化や脱カルボニル化が効率良く行われるような条件が選ばれる。本発明の特徴は、スラリー状態、すなわち芳香族ポリカルボン酸が水性媒体中に一部溶解した状態で、触媒成分が精製芳香族ポリカルボン酸に混入することを防止しつつ、芳香族ポリカルボン酸と金属触媒を接触させることである。

このため水素化や脱カルボニル化を行なう温度は、対象となる芳香族ポリカルボン酸によ

10

20

30

40

50

って異なるが、先ず、溶解している芳香族ポリカルボン酸と溶解していない芳香族ポリカルボン酸が共存し、スラリー状態となる温度が選ばれる。

例えば、230℃におけるテレフタル酸の水への溶解度は、6.5 g / 100 gであり、水量に対してテレフタル酸がこの溶解度を超える量であれば、溶解しているテレフタル酸と溶解していないテレフタル酸が共存するスラリー状態となる。

本発明において水素化や脱カルボニル化を均一な水溶液ではなく、不溶解芳香族ポリカルボン酸を含むスラリー液にて行うために、触媒の使用法は工夫を要する。

即ち、金属触媒と不溶解芳香族ポリカルボン酸が混合しないように触媒を保持しておく必要がある。例えば、スラリーのみが通過しうるバスケット内に触媒を保持してスラリー中に浸漬すれば、触媒粒子が精製芳香族ポリカルボン酸に混入することを防止できる。

スラリー濃度は不純物の水素化や脱カルボニル化を阻げず、かつ通常の工業的手段で移送できるような濃度に設定される。

水素存在下で芳香族ポリカルボン酸と金属触媒を接触させる場合は、芳香族ポリカルボン酸が水溶媒中に一部溶解した状態に、水素を吹き込むことによって水素化が達成される。水素化における水素の分圧は上記より選定された温度において芳香族ポリカルボン酸の核水素化が起こらないように、かつ、重合阻害物質、着色原因物質フォルミル化物の水素化が効率良く行われるように選ばれる。

すなわち、過剰に水素化が行なわれると不純物が増加する。このため水素化するための水素分圧は0.1～3 MPaが好ましい。

酸素と水素の不存在下で芳香族ポリカルボン酸と金属触媒を接触させる場合には、系内の酸素が完全に無くなるように窒素等の不活性ガスで置換する必要がある。

本発明において酸素不存在下とは系内の酸素が完全に無くなるように窒素等の不活性ガスで置換された状態であり、系内の酸素が1 ppm以下、好ましくは0.1 ppm以下の状態である。このために用いられる不活性ガスとしては、窒素が最も一般的であり、アルゴンも用いられるが、炭酸ガスは好ましくない。

滞留時間は、対象となる芳香族ポリカルボン酸の種類やその不純物の状況により異なり、水素化や脱カルボニル化がほぼ終了する時間が選定される。通常は0.5～5時間程度である。

通常、水素化や脱カルボニル化がほぼ終了した時点で室温付近まで冷却し、得られた結晶を温水等でリンスした後、乾燥することにより精製された芳香族ポリカルボン酸が得られる。

本発明によれば、芳香族ポリカルボン酸を完全に溶解させるために大量の水を用いることがないので、反応器の容積も小さくなり、効率良く芳香族ポリカルボン酸の精製を行なうことができる。

また、本発明によれば、芳香族ポリカルボン酸を完全に溶解させるような温度に加熱する必要が無いので、高温加熱のための装置やユーティリティが不要となる他、高温加熱による水素化ないし脱カルボニル化の過剰な進行や分解によるカルボキシ基の脱落および重合阻害物質や着色原因物質等の生成を回避することができ、高純度の芳香族ポリカルボン酸が容易に得られる。

更に、本発明によれば、沸点よりも自己分解温度の方が低いため蒸留による精製が実質的に不可能で、且つ、溶媒に対して溶解度が低いため晶析による精製も困難な芳香族ポリカルボン酸を精製することができ、直接重合に使用して高分子量でかつ着色のないポリエステル樹脂等を得ることが可能となるような芳香族ポリカルボン酸が得ることができる。

(実施例)

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

尚、本実施例において、着色性不純物の含有度合を示すファクターであるOD₃₄₀およびOD₄₀₀は以下の測定値である。

OD₃₄₀：テレフタル酸2 gを2 N-KOH 25 mlに溶かし、50 mmセルに入れて340 nmの吸光度を測定する。

10

20

30

40

50

OD₄₀₀ : ナフタレンジカルボン酸 1 g を 1 N-KOH 10 ml に溶かし、10 mm セルに入れて 400 nm の吸光度を測定する。

これらの数値はテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸中の着色性不純物、着色原因物質の量を反映しており、この値が低ければ着色性不純物は少ないことになる。

〔実施例 1〕

4-カルボキシベンズアルデヒド（以下、4CBA と称す）を 3500 ppm 含有し OD₃₄₀ が 1.0 である粗製テレフタル酸 150 g と水 600 g を攪拌機付きのオートクレーブに仕込んだ。攪拌機にはテレフタル酸スラリーが通過できるように孔を開けたバスケットを 2 個取付け、このバスケット中に Pd を 0.5% 担持したヤシ殻活性炭 20 g を加えた。オートクレーブを閉じ、水素の分圧を 0.2 MPa とし、攪拌しつつ 230℃ に加熱した。230℃ におけるテレフタル酸の水への溶解度によれば水 600 g に対してのテレフタル酸の溶解量は 39 g である。230℃ に達してから 2 時間後に加熱を止め、室温にまで冷却後テレフタル酸を取出し、90℃ の水でリンスした後、乾燥した。得られたテレフタル酸は、4CBA の含有量が 10 ppm、OD₃₄₀ が 0.1 であった。

このテレフタル酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとした。生成したポリエステルのペレットは透明であった。

〔実施例 2〕

ホルミエナフトエ酸を 2600 ppm 含有し、OD₄₀₀ が 1.0 である粗 2,6-ナフタレンジカルボン酸 150 g と水 600 g を実施例 1 と同じ攪拌機付きオートクレーブに仕込んだ。攪拌機には実施例 1 と同じく触媒 20 g が入ったバスケットが取付けた。水素の分圧を 0.2 MPa とし、攪拌しつつ 280℃ に加熱した。280℃ における 2,6-ナフタレンジカルボン酸の水への溶解度によれば、水 600 g に対しての 2,6-ナフタレンジカルボン酸の溶解量は 36 g である。280℃ に達してから 2 時間後に加熱を止め、室温までに冷却後、2,6-ナフタレンジカルボン酸を取出し、90℃ の水でリンスし、乾燥した。得られた 2,6-ナフタレンジカルボン酸は、ホルミエナフトエ酸の含有量が 10 ppm 以下であり、OD₄₀₀ は 0.040 であった。

この 2,6-ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとした。生成したポリエステルのペレットは透明であった。

〔実施例 3〕

4CBA を 3500 ppm 含有し、OD₃₄₀ が 1.5 である粗製テレフタル酸 150 g と水 600 g を攪拌機付きのオートクレーブに仕込んだ。攪拌機にはテレフタル酸スラリーが通気出来る様に穴をあけたバスケットを 2 個取り付け、このバスケット中に Pd を 0.5 重量% 担持したヤシガラ活性炭を 20 g 加えた。オートクレーブを閉じ、窒素にて 2 MPa まで加圧した後、常圧まで放圧することを 5 回繰り返すことで系内の酸素を完全に置換した。その後攪拌しつつ 230℃ に加熱した。230℃ におけるテレフタル酸の水への溶解度によれば水 600 g に対してのテレフタル酸の溶解量は 39 g である。230℃ に達してから 2 時間後に加熱を止め、室温まで冷却後テレフタル酸を取り出し、90℃ の水でリンスした後、乾燥した。

得られたテレフタル酸は 4CBA の含有率が 10 ppm、OD₃₄₀ が 0.16 であった。このテレフタル酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとした。生成したポリエステルのペレットは透明であった。

〔比較例 1〕

実施例 3 と同じ装置、同じ原料を使って、仕込み後窒素によって系内の酸素を置換することをしなかった以外は同様の操作を行ったところ、4CBA の含有率 11 ppm、OD₃₄₀ が 0.34 であった。このテレフタル酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとしたところ生成したポリエステルのペレットは若干着色していた。

〔実施例 4〕

フォルミルナフトエ酸を 1400 ppm 含有し OD₄₀₀ が 1.0 である粗 2,6-ナフタレンジカルボン酸 80 g と水 600 g を実施例 3 と同じ攪拌機付きオートクレーブに仕込んだ。攪拌機には、実施例 3 と同じように、Pd を 0.5 重量% 担持したヤシガラ活性

10

20

30

40

50

炭を20 g加えた。オートクレーブを閉じ、窒素にて2 MPaまで加圧した後、常圧まで放圧することを5回繰り返すことで系内の酸素を完全に置換した。その後攪拌しつつ280℃に加熱した。280℃における粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の水への溶解度によれば水600 gに対しての粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の溶解量は36 gである。280℃に達してから2時間後に加熱を止め、室温まで冷却後粗2,6-ナフタレンジカルボン酸を取り出し、90℃の水でリンスした後、乾燥した。得られた2,6-ナフタレンジカルボン酸はフォルミルナフトエ酸の含有率が50 ppm、OD₄₀₀が0.10であった。この2,6-ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとした。生成したポリエステルのペレットは透明であった。

〔比較例2〕

実施例4と同じ原料を使って、攪拌機に触媒を入れたバスケットを装着しなかった以外は同様の操作を行ったところ、4CBAの含有率1350 ppmであり、OD₃₄₀が0.9であった。

この粗2,6-ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとしたところ生成したポリエステルのペレットは着色していた。

〔実施例5〕

実施例4で使用した粗2,6-ナフタレンジカルボン酸150 gと水600 gを実施例3と同じ攪拌機付きオートクレーブに仕込んだ。攪拌機には実施例3と同じくPdを0.5重量%担持したヤシガラ活性炭を20 g加えた。オートクレーブを閉じ、水素にて2 MPaまで加圧した後、常圧まで放圧することを5回繰り返すことで系内の酸素を完全に置換した。その後水素の分圧を0.2 MPaとし、攪拌しつつ280℃に加熱した。280℃における粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の水への溶解度によれば水600 gに対しての粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の溶解量は36 gである。280℃に達してから2時間後に加熱を止め、室温まで冷却後粗2,6-ナフタレンジカルボン酸を取り出し、90℃の水でリンスした後、乾燥した。得られた粗2,6-ナフタレンジカルボン酸はフォルミルナフトエ酸の含有率が検出限界以下、OD₃₄₀が0.06であった。この2,6-ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコールと共に重縮合してポリエステルとした。生成したポリエステルのペレットは透明であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、粗製の芳香族ポリカルボン酸を水性媒体中でスラリー化し、酸素不存在下で、触媒成分が結晶に混入することを防止しつつ、金属触媒と接触させ、重合阻害物質や着色原因物質の水素化や脱カルボニル化することにより、温度を下げる事が出来るため、副反応が低減し、直接重合可能な品質の製品を生産性よく得ることができる。また、反応装置が小さくなると共に簡略化され、省エネルギーが図られる。

従って本発明の方法により、精製が困難な芳香族ポリカルボン酸を効率良く、工業的に極めて有利に、精製を行なうことができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-096157 (JP, A)
特開2000-001456 (JP, A)
特公昭43-023448 (JP, B1)
特開平09-208517 (JP, A)
特開平09-151161 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/487
C07C 63/26
C07C 63/333
C07C 63/38
C07B 61/00