

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-503187

(P2011-503187A)

(43) 公表日 平成23年1月27日(2011.1.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/347 (2006.01)	C07C 51/347	4C037
C07C 63/26 (2006.01)	C07C 63/26	A 4C071
C07D 307/68 (2006.01)	C07D 307/68	4H006
C07D 493/08 (2006.01)	C07D 493/08	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-534068 (P2010-534068)	(71) 出願人	503259381 ビービー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国イリノイ州60555, ワレンヴィル, ウィンフィールド・ロード 4101
(86) (22) 出願日	平成20年5月15日 (2008.5.15)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成22年7月13日 (2010.7.13)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/063703	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02009/064515	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成21年5月22日 (2009.5.22)		
(31) 優先権主張番号	11/940,097		
(32) 優先日	平成19年11月14日 (2007.11.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

溶媒の存在下で 2, 5 - フランジカルボキシレートを実チレンと反応させて二環式エーテルを製造し、次に二環式エーテルを脱水することによってテレフタル酸を製造する。本発明方法によれば、商業的な実施においてメチル置換ベンゼン供給材料の液相酸化によって生成する不純物、着色物質、及び炭素酸化物を減少させるか又は排除しながらテレフタル酸が効率的に製造される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 溶媒の存在下で 2, 5 - フランジカルボキシレートをエチレンと反応させて二環式エーテルを製造し；そして
 b. 二環式エーテルを脱水する；
 ことを含むテレフタル酸の製造方法。

【請求項 2】

2, 5 - フランジカルボキシレートをバイオマスから誘導する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

2, 5 - フランジカルボキシレートを、
 a. バイオマスを、フルクトース、スクロース、及びこれらの混合物を含む糖類に転化し；
 b. 糖類を 5 - ヒドロキシメチルフルフラールに転化し；そして
 c. 5 - ヒドロキシメチルフルフラールを 2, 5 - フランジカルボキシレートに酸化する；
 ことを含む工程によってバイオマスから誘導する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

2, 5 - フランジカルボキシレートが 2, 5 - フランジカルボン酸である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

溶媒が、水、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリジノン、N, N - ジメチルホルムアミド、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、 $C_2 \sim C_6$ ケトン、及び $C_2 \sim C_{10}$ エステルからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

溶媒が水である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

二環式エーテルが 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 1, 4 - ジカルボン酸である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

2, 5 - フランジカルボキシレートがジメチル - 2, 5 - フランジカルボキシレートである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

溶媒が、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリジノン、N, N - ジメチルホルムアミド、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、 $C_2 \sim C_6$ ケトン、及び $C_2 \sim C_{10}$ エステルからなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

溶媒がトルエンである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

二環式エーテルがジメチル - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン - 1, 4 - ジカルボキシレートである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

2, 5 - フランジカルボキシレートが 2, 5 - フランジカルボン酸とジメチル - 2, 5 - フランジカルボキシレートとの混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

溶媒が、水、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリジノン、N, N - ジメチルホルムアミド、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、 $C_2 \sim C_6$ ケトン、 $C_2 \sim C_{10}$ エステル、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

二環式エーテルが製造される時に二環式エーテルを脱水する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

二環式エーテルを脱水する前に二環式エーテルを単離する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

2, 5 - フランジカルボキシレートをエチレンと反応させ、二環式エーテルを約 100 ~ 約 250 の範囲の温度で脱水する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

2, 5 - フランジカルボキシレートを約 10 p s i g ~ 約 2000 p s i g (約 68 . 9 k P a G ~ 約 13 . 8 M P a G) の圧力でエチレンと反応させる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 18】

2, 5 - フランジカルボキシレートを約 60 分間 ~ 約 480 分間反応させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 に記載の方法によって製造されるテレフタル酸組成物。

【請求項 20】

請求項 3 に記載の方法によって製造されるテレフタル酸組成物。

【請求項 21】

不純物として微量の 2, 5 - フランジカルボン酸を含み、テレフタル酸が約 1.5×10^{-12} ~ 1 の炭素 12 アイソトープに対する炭素 14 アイソトープの比を有する、テレフタル酸組成物。

20

【請求項 22】

2, 5 - フランジカルボン酸の量が約 25 p p m 未満である、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 23】

不純物として約 25 p p m 未満の 2, 5 - フランジカルボン酸を含む、少なくとも 1 種類のグリコールとの反応によって更なる精製なしに繊維及びフィルムを製造するために好適なポリエステルに直接転化させるために十分な純度を有するテレフタル酸組成物。

【請求項 24】

テレフタル酸が約 1.5×10^{-12} ~ 1 の炭素 12 アイソトープに対する炭素 14 アイソトープの比を有する、請求項 23 に記載の組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概してテレフタル酸に関し、より詳しくは新規なテレフタル酸組成物、及び 2, 5 - フランジカルボキシレートからテレフタル酸を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

テレフタル酸及び他の芳香族カルボン酸は、通常はエチレングリコール、より高級なアルキレングリコール、又はこれらの組み合わせとの反応による、繊維、フィルム、容器、ボトル、及び他の包装材料、並びに成形物品に加工するためのポリエステルの製造において幅広く用いられている。

40

【0003】

商業的实施においては、芳香族カルボン酸は、通常、酢酸水溶液溶媒中において、メチル置換基の位置が所望の芳香族カルボン酸生成物におけるカルボキシル基の位置に対応するメチル置換されたベンゼン及びナフタレン供給材料を、コバルト及びマンガンイオンを含む臭素で促進された触媒の存在下において、空気又は通常は気体状の他の酸素源によって液相酸化することによって製造される。酸化は発熱性であり、これによって芳香族カルボン酸が、芳香族供給材料の部分又は中間酸化生成物、並びに、メタノール、酢酸メチル、及び臭化メチルのような酢酸分解反応生成物などの高分子量及び低分子量の副生成物と

50

一緒に生成する。また、水も副生成物として生成する。通常は供給材料の酸化副生成物を同伴する芳香族カルボン酸は、通常は、液相反応混合物中に溶解して形成されるか又は懸濁固体として形成され、通常は結晶化及び固 - 液分離技術によって回収される。

【 0 0 0 4 】

発熱性の酸化反応は、通常、好適な反応容器中において、昇温及び昇圧下で行う。液相反応混合物を容器内に保持し、発熱性酸化の結果として形成される気相が液相から蒸発し、これを反応器から取り出して反応温度を制御する。気相は、水蒸気、気化酢酸反応溶媒、並びに、溶媒及び供給材料副生成物の両方を含む少量の酸化副生成物を含む。またこれは、通常、酸化において消費されなかった酸素ガス、微量の未反応供給材料、炭素酸化物、及びプロセスのための酸素源が空気又は他の酸素含有気体状混合物である場合には、窒素、及び源ガスの他の不活性気体状成分も含む。

10

【 0 0 0 5 】

液相酸化によって生成する高温及び高圧の気相は、回収可能な酢酸反応溶媒、未反応の供給材料、及び反応副生成物、並びにエネルギーの潜在的に価値のある源である。しかしながら、その相当な含水量、高い温度及び圧力、並びに気体状臭化メチル、酢酸溶媒、及び水のような成分による腐食性によって、そのエネルギー含量を再循環及び回収するために成分を分離又は回収することに対する技術的及び経済的課題が与えられる。更に、回収されたプロセス流中に分離されずに残留する不純物により、不純物が他のプロセスの様相又は生成物の品質に悪影響を与える場合には流れを再使用することが妨げられる可能性がある。

20

【 0 0 0 6 】

酸化中に芳香族供給材料から生成する副生成物、より一般的には種々のカルボニル置換芳香族種のような不純物は、酸から製造されるポリエステルにおける色の形成、及びその結果としてポリエステル加工製品における冴えない色を引き起こすか又はこれと関係することが知られているので、精製形態の芳香族カルボン酸は、通常、繊維及びボトルのような重要な用途のためのポリエステルの製造に好都合である。

【 0 0 0 7 】

精製テレフタル酸又は「PTA」のような、より低い不純物含量を有する好ましい精製形態のテレフタル酸及び他の芳香族カルボン酸は、芳香族供給材料又は所謂中純度の生成物の液相酸化によって生成する芳香族カルボン酸及び副生成物を含む粗生成物のようなより純度の低い形態の酸を、溶液中、昇温及び昇圧下において、貴金属触媒を用いて接触水素化することによって製造される。精製によって、粗生成物及び中純度生成物から不純物、特に主たる不純物である4 - カルボキシベンズアルデヒドが除去されるだけでなく、着色物質のレベル、並びに金属、酢酸、及び臭素化合物の量も減少する。商業的实施においては、アルキル芳香族供給材料の粗芳香族カルボン酸への液相酸化、及び粗生成物の精製は、しばしば、精製のための出発物質として液相酸化からの粗生成物を用いる連続統合プロセスで行われる。

30

【 0 0 0 8 】

かかる商業的プロセスからの不純物、着色物質、及び炭素酸化物の生成を減少又は排除することは引き続き継続的な課題である。1つの解決法は、メチル置換ベンゼン及びナフタレン供給材料以外の供給材料から芳香族カルボン酸を製造するための別のプロセスにおいて見ることができる。

40

【 0 0 0 9 】

"Biomass Report for the DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy" において "Top Value Added Chemicals from Biomass, vol. 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004年8月" と題された論文において報告されているように、米国エネルギー省 (DOE) は最近、バイオマス処理からの12種類の最重要の化学基本要素を認定した。DOEによって認定された12種類の基本要素の中に、2, 5 - フランジカルボン酸がある。DOEはポリエステルのような汎用化学品の製造において2, 5 - フランジカルボン酸を用いることに関する提案を行った

50

。

【0010】

バイオマス炭水化物は、酵素によってフルクトース及び他の糖類に転化することができることが一般に知られている。安易な脱水条件下において、これらの糖類を次に5-ヒドロキシメチルフルフラールに転化し、これを直ちに2,5-フランジカルボン酸に酸化する。1年あたりに製造される約2000億トンのバイオマスの95%が炭水化物の形態であり、現在、全炭水化物のわずか3~4%しか食品及び他の目的のために用いられていないことが報告されている。したがって、潜在的に、完全に再生可能な非石油ベースの汎用化学品を製造するために用いることができるバイオマス炭水化物の豊富な未開発の供給源が存在する。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】"Biomass Report for the DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy", "Top Value Added Chemicals from Biomass, vol. 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004年8月"

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、不純物、着色物質、及び炭素酸化物の生成を減少又は排除するだけでなく現在の商業的プロセスにおける精製工程の必要性を排除する、パラキシレンのような従来のアルキル芳香族供給材料以外の供給材料からテレフタル酸を製造する方法を提供することが望ましいであろう。また、プロセスにおいて用いる代わりに供給材料をバイオマスから誘導すれば望ましいであろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明方法は、その幾つかの態様及び特徴においては、溶媒の存在下で2,5-フランジカルボキシレートをエチレンと反応させて二環式エーテルを製造し、次に二環式エーテルを脱水することを必要とする。

【0014】

本発明の一態様においては、2,5-フランジカルボキシレートは、バイオマス炭水化物の酵素分解又は微生物分解を行って、フルクトース、スクロース、及びこれらの混合物を製造し、この糖類を次に5-ヒドロキシメチルフルフラールに転化し、5-ヒドロキシメチルフルフラールを直ちに2,5-フランジカルボキシレートに酸化することによってバイオマスから誘導する。

30

【0015】

本発明方法によれば、商業的な実施においてメチル置換ベンゼン供給材料の液相酸化によって生成する不純物、着色物質、及び炭素酸化物を減少又は排除しながら、パラキシレン酸化からの粗生成物の水素化によって精製した従来のPTAと同等の純度を有するテレフタル酸が効率的及び有効に製造される。

40

【0016】

他の形態においては、本発明は、不純物として微量の2,5-フランジカルボン酸を含み、テレフタル酸が約 1.5×10^{-12} ~1の炭素12アイソトープに対する炭素14アイソトープの比を有する、テレフタル酸組成物を提供する。

【0017】

本発明はまた、不純物として約25ppm未満の2,5-フランジカルボン酸を含む、少なくとも1種類のグリコールとの反応によって更なる精製なしに繊維及びフィルムを製造するために好適なポリエステルに直接転化させるために十分な純度を有するテレフタル酸組成物も提供する。

【発明を実施するための形態】

50

【0018】

本発明は、テレフタル酸（T A）を製造するための方法、及び新規なT A組成物に関する。本発明によれば、2, 5 - フランジカルボキシレートを溶媒の存在下でエチレンと反応させて二環式エーテルを製造し、次に二環式エーテルを脱水する。得られるT Aは、パラキシレン酸化からの粗生成物の水素化によって精製した従来のP T Aと同等で、繊維及びフィルムに直接転化させるために十分な純度を有する。

【0019】

一態様によれば、2, 5 - フランジカルボキシレートはバイオマスから誘導される。「バイオマス」は、一般に、燃料又はエネルギー源として用いられる植物性物質、植物、又は農業廃棄物として定義される。バイオマス炭素に関する炭素12アイソトープに対する炭素14アイソトープの比は、一般に、空気試料からとられる炭素12に対する炭素14の現在の天然の存在度に基づいて約 $2 \times 10^{-12} \sim 1$ であると当業者に知られている。

10

【0020】

バイオマスから誘導される2, 5 - フランジカルボキシレートを本発明の実施において用いると、得られるT Aは、約 $1.5 \times 10^{-12} \sim 1$ の炭素12アイソトープに対する炭素14アイソトープの比、又はガイガーカウンターで測定して炭素1gあたり1分あたり12の壊変を有する。

【0021】

更に、石油精製から誘導されるアルキル芳香族供給材料から製造される従来のP T Aとは異なり、本発明にしたがってバイオマスから誘導されるT A組成物は、不純物として微量の2, 5 - フランジカルボン酸（F D C A）を含み、4 - カルボキシベンズアルデヒド及び着色物質のような汚染物質を含まない。バイオマスから誘導されるT A組成物中に存在するF D C Aの量は、通常は、高圧液体クロマトグラフィーによって測定して少なくとも約10ppmである。T A組成物中のF D C Aの最大量は、好ましくは約25ppm未満である。物理特性又は機械特性が変わることを避けるために、ポリエステル製造において用いるT A組成物中の不純物を制限することが望ましい。したがって、所望の場合には、水のような溶媒を用いる結晶化によってF D C Aの不純物レベルを減少させることができる。しかしながら、本発明のT A組成物は、更なる精製の必要性なしに少なくとも1種類のグリコールと反応させて繊維及びフィルムを製造するのに好適なポリエステルに直接転化させるために十分な純度を有する。

20

30

【0022】

本発明の一形態においては、用いることのできる2, 5 - フランジカルボキシレートはF D C Aである。バイオマスの酵素又は微生物分解によってフルクトース及びスクロースの混合物を製造することが当業者に一般的に知られている。また、バイオマスは、米国特許4, 427, 453（参照として本明細書中に包含する）に記載されているような2段階加水分解法によって糖類に転化させることができる。第1段階においては、バイオマスを破碎し、約135 ~ 190の温度、液体混合物を保持するのに十分な圧力下において約0.05 ~ 20分間希釈無機酸で処理する。第1段階においては、主としてヘミセルロース及び若干のセルロースが糖類に加水分解される。次に、反応容器を速やかに減圧して加水分解物をフラッシングする。次に、残渣を第2段階において再び希釈無機酸で処理し、約210 ~ 250に加熱し、約0.05 ~ 20分間加圧して液相を保持する。次に、反応器を速やかに減圧して加水分解物をフラッシングして糖類を生成させる。

40

【0023】

次に、Zhaoら、Science, 2007年6月15日, 316, 1597-1600; 及びBickerら、Green Chemistry, 2003, 5, 280-284（参照として本明細書中に包含する）に記載されているようにして、これらの糖類を酸触媒と反応させることによって脱水環化によって5 - ヒドロキシメチル - 2 - フルフラール（H M F）を生成させる。Zhaoらの方法においては、糖類を、イオン性液体の存在下、100において、塩化クロム（I I）のような金属塩で3時間処理して、70%の収率のH M Fを得る。Bickerらの方法においては、180より高い温度において約2分間、溶媒としての亜臨界又は超臨界アセトン及び触媒としての硫酸の

50

作用によって糖類をHMFに脱水環化して、ほぼ70%の選択率でHMFを得る。

【0024】

次に、MeratらのFR-2669634（参照として本明細書中に包含する）によって記載されているようにして、HMFを直ちにFDCAに酸化する。Meratらの方法においては、酸素の存在下、水性アルカリ性条件下で白金-鉛触媒を用いて、室温（約25）において2時間、HMFをFDCAに酸化して、HMFの完全な転化、及び酸性化の後に94%のFDCAの収率及び約99%の純度を達成する。

【0025】

本発明の他の態様においては、Krogerら、Topics in Catalysis, 2000, 13, 237-242に記載されているHMFのその場での酸化；米国特許3,326,944に記載されている銀-銅試薬による酸化；及びGrabowskiらのPL-161831によって議論されているFDCAへの電気化学的酸化；（これらは参照として本明細書中に包含する）などによる任意の通常の方法によって非バイオマス源からFDCAを合成することができる。かかる非バイオマス源としては2,5-ジメチルフランを挙げることができるが、これらに限定されない。

10

【0026】

FDCAを用いる本発明の実施において用いることのできる好適な溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、C₁~C₁₀アルコール、C₂~C₆ケトン、及びC₂~C₁₀エステルが挙げられる。水が好ましい溶媒である。また場合によっては、アルカリ及びアルカリ土類金属の水酸化物のような添加剤を水中で用いて、FDCAをより水溶性の塩に転化してFDCAの反応性を向上させることができる。好適なアルカリ及びアルカリ土類金属の水酸化物としては、ナトリウム、カリウム、及びカルシウムの水酸化物が挙げられる。溶媒中のFDCAの濃度は、通常は、約5~約20重量%のFDCAの範囲である。

20

【0027】

FDCAを溶媒の存在下でエチレンと反応させる場合には、生成する中間体である二環式エーテルは、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1,4-ジカルボン酸である。エチレンはFDCAの溶液中に散布又はバブリングすることができる。エチレンの量はFDCAの量より過剰でなければならず、好ましくはFDCA1モルあたり少なくとも2モルのエチレンである。

30

【0028】

本発明の他の形態においては、用いることのできる2,5-フランジカルボキシレートは、ジメチル-2,5-フランジカルボキシレート(DM-FDCA)、則ちFDCAのジメチルエステル誘導体である。通常は、DM-FDCAは、濃硫酸又は濃リン酸のようなプロトン酸触媒の存在下でのFDCAとメタノールとの反応によって誘導することができる。FDCAをメタノール及びリン酸と配合し、次に約6~9時間、加圧下で約200に加熱して液相を保持する。

【0029】

DM-FDCAを用いる本発明の実施において用いることのできる好適な溶媒としては、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、C₁~C₁₀アルコール、C₂~C₆ケトン、及びC₂~C₁₀エステルが挙げられる。トルエンが好ましい溶媒である。約5ppm~約2000ppmの範囲の触媒量の、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、又はチタンの塩のようなルイス酸を加えることによって、反応の活性を更に向上させることができる。

40

【0030】

DM-FDCAを溶媒の存在下においてエチレンと反応させる場合には、生成する中間体である二環式エーテルは、ジメチル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1,4-ジカルボキシレートである。

【0031】

本発明の他の形態においては、用いることのできる2,5-フランジカルボキシレート

50

は、FDCAとDM-FDCAとの混合物であってよい。FDCAとDM-FDCAとの混合物を用いる本発明の実施において用いることのできる好適な溶媒としては、水、芳香族炭化水素、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、C₁~C₁₀アルコール、C₂~C₆ケトン、C₂~C₁₀エステル、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0032】

溶媒の存在下において2,5-フランジカルボキシレートとエチレンとを配合することによって、ディールスアルダー反応を促進して中間体の二環式エーテルを製造する。中間体の二環式エーテルは、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1,4-ジカルボキシレートである。

10

【0033】

中間体の二環式エーテルを製造する際には、FDCAとエチレンとの反応からの温度を保持すると二環式エーテルの自発的な脱水反応が起こり、この反応熱は脱水を進行させるのに十分なものである。脱水を進行させるために反応系を保持する好ましい温度は、少なくとも約100、より好ましくは約200である。この自発的な脱水によって、分離容器内で二環式エーテルを単離させる必要なしに二環式エーテルの脱水を自動的に起こすことができるので、2,5-フランジカルボキシレートから1工程でTAを製造することができ、則ち単一の反応器内でTAを製造することができる。

【0034】

本発明の他の形態においては、濾過のような任意の通常の方法によって二環式エーテルを単離して、次に二環式エーテルを酢酸のような溶媒中に溶解し加熱して沸騰させることにより、酸接触脱水反応によって脱水して、最終TA生成物の精製しやすさを向上させることができる。酸接触脱水反応は、本発明が属する技術の当業者に一般的に知られている。精製は、TAがその中に可溶の水のような溶媒からの再結晶、並びに他の公知の手順によって行うことができる。

20

【0035】

2,5-フランジカルボキシレートとエチレンとの反応、及び二環式エーテルの脱水の両方の温度は、約100~約250の範囲、好ましくは約180~約210の範囲に保持しなければならない。エチレンは、2,5-フランジカルボキシレートと約10psig~約2000psig(約68.9kPaG~約13.8MPaG)の範囲の圧力で反応させる。より好ましくは、エチレンの圧は約50psig~約1000psig(約345kPaG~約6.9MPaG)の範囲であり、約100psig~約300psig(約68.9kPaG~約2.1MPaG)が最も好ましい。2,5-フランジカルボキシレートは、約60分間~約480分間、好ましくは約90分間~約120分間反応させなければならない。

30

【0036】

TAは、反応混合物を雰囲気温度に冷却し、次に上澄み液から固形分を濾過することによって回収することができる。

本発明方法によって、パラキシレンのような従来のアルキル芳香族供給材料を用いることなくTAが有効に製造される。本発明者らは驚くべきことに、溶媒の存在下で2,5-フランジカルボキシレートをエチレンと反応させて二環式エーテルを製造し、次に二環式エーテルを脱水することによって、高純度のTA組成物が製造されることを発見した。実際、TAの純度は、パラキシレンの酸化からの粗生成物の水素化によって精製した従来のPTAのものと同等であり、少なくとも1種類のグリコールとの反応によって更なる精製の必要なしに繊維及びフィルムを製造するために好適なポリエステルに直接転化させるために十分なものである。

40

【0037】

また、本発明方法は、従来のパラキシレン酸化法において副生成物として通常生成する部分酸化生成物を生成しない。これらの副生成物としては、4-カルボキシベンズアルデヒド、並びに他の汚染物質、例えばp-トルイル酸、p-トルアルデヒド、及び安息香酸

50

(これらは全て商業的なPTAプロセスにおいて通常的に見られる)が挙げられる。炭素酸化物は通常は酢酸の分解に係るが、これも本方法においては実質的に存在せず(則ち、2,5-フランジカルボキシレートの脱カルボキシル化反応から生成する微量の二酸化炭素が存在する可能性がある)、パラキシレンの液相酸化中に生成する着色物質も同様である。

【0038】

更に、本発明において代替りの供給材料として2,5-フランジカルボキシレートを用いることにより、酢酸、触媒、又は酸素(これらは全て従来のPTAプロセスにおいて見られる)を用いることなくTAを製造することができる。本発明の実施において触媒は必要ではないが、亜鉛(II)塩、例えば亜鉛(II)の酢酸塩又は臭化物、及び鉄(II)塩、例えば鉄(III)の酢酸塩など(しかしながらこれらに限定されない)のルイス酸性を有する従来のものとは異なる触媒を用いて反応速度を向上させることができることを注意すべきである。更に、2,5-フランジカルボキシレートを用いることにより、TAの製造のために再生可能な供給材料を用いることができる。

10

【0039】

更に、本発明のTA組成物によって、通常は高価なパラジウム触媒を用いる従来の精製工程が簡略化又は排除される。

【実施例】

【0040】

以下の実施例は、本発明を例示し、本発明をどのように製造及び使用するかを当業者に教示することを意図するものである。これらの実施例は、いかなるようにも本発明又はその保護範囲を限定することを意図しない。

20

【0041】

実施例1:

5gのFDCA(Atlantic Chemical Companyから入手できる)及び100gの蒸留脱イオン(D&D)水をオートクレーブ内で配合し、次にエチレンで加圧し、120に加熱した。反応時間が経過した後、ユニットを冷却及び減圧し、反応混合物(則ち、「母液」として知られている反応溶媒によって覆われている固体の混合物)を回収した。次に、この混合物を濾過によって分離して、濾過ケーキ(則ち固形分)及び母液を得た。濾過ケーキ及び母液の両方を、高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)によって分析した。

30

【0042】

下表1に示すように、温度及び圧力を上昇させることによって反応条件をより厳しくすると、TAが1工程で、則ち単一の反応容器内で製造されただけでなく、その収率も上昇した。100psig(689kPaG)のエチレンを100の温度において用いた実施例1Aの温和な条件下においては、120分後にHPLC分析によってTAは観察されなかった。実施例1Bにおいては、温度だけを150に上昇させることによって、母液中に微量濃度のTAが生成した。実施例1Cにおいて温度を100に保持しながら圧力だけを100psig(689kPaG)から200psig(1.4MPaG)に上昇させることによって、母液中のTAの濃度が上昇した。実施例1Dにおいてエチレン圧及び温度をそれぞれ200psig(1.4MPaG)及び200に更に上昇させることによって、濾過ケーキは372ppmwの測定可能なレベルのTAを含むことが分かった。最後に、実施例1Eにおいては、温度を200に保持しながら、FDCA充填量を5gから10gに増加させ、エチレン圧を250psig(1.7MPaG)に更に上昇させた。反応混合物中に不溶の固体は観察されなかった。均一な液体物質の試料が得られ、これを乾燥させて、均一な液体中に可溶であった固体を残留させた。蒸発させた試料の残渣を秤量することによって求めた全固体濃度を、母液の全重量で割り、これに100をかけた値は4.2785重量%であった。蒸発させた残渣については、3,504ppmwのTAを含んでいることが分かった。

40

【0043】

これらの結果及び充填したFDCAの量に基づくと、TAが0.14モル%の収率で製

50

造されたと見積もられた。また、HPLC分析によって7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1,4-ジカルボン酸の存在が観察された。したがって、表1に示すように、本発明方法によって、TAがFDCAから首尾よく製造された。更に、パラキシレンを用いなかったので、TAは、パラキシレン酸化と通常関係する4-カルボキシベンズアルデヒド及び着色物質を含まずに製造された。

【0044】

【表1】

表1

実施例	1A	1B	1C	1D	1E
反応器充填物 (g)					
FDCA	5	5	5	5	10
D&D 水	100	100	100	100	100
エチレン (psig)	100	100	200	200	250
温度 (°C)	100	150	100	200	200
時間 (分)	120	120	120	120	120
物質収支 (%)	88	82	81	103	94
生成物 (ppmw)					
TA (母液)	なし	0.801	4.56	N/A	N/A
TA (濾過ケーキ)	なし	なし	なし	372	3,504

10

20

30

40

50

【0045】

実施例2:

ガス入口及び出口を取り付けた高圧反応器中に、100gのFDCA、800gのメタノール、9.41gのリン酸(85%)、及び1.26gの水を充填した。反応器を密閉し、窒素を9回充填及びフラッシュした。次に、入口及び出口を閉止し、反応混合物を攪拌し、200に9時間加熱した。反応器を冷却し、排気し、878.95gの全反応器内容物を回収した。固体についてガスクロマトグラフィー分析を行って、以下のガスクロマトグラフィーピーク面積割合が明らかになった: 63% - DM-FDCA; 21% - モノメチルFDCA; 及び14.9% - 未反応FDCA。存在しているの見積もられる1.1%の未知物質があった。

【0046】

固体を濾過することによってDM-FDCAを他の成分から分離した。固体を新しいメタノールで2回洗浄し、次に27mmHgの僅かな真空下において60で乾燥して、約44.813gの固体を得た。次に、この物質をガスクロマトグラフィー-質量分光法によって分析して、以下の標準化ピーク面積が明らかになった: 95.0% - DM-FDCA; 3.2% - モノメチルFDCA; 及び1.90% - FDCA。

【0047】

5gのDM-FDCA及び60.5gのトルエンをParr反応器中に加えた。反応器を密閉し、エチレンで250psig(1.7MPaG)に加圧した。混合物を攪拌しながら120~125に加熱し、次に約7時間保持した。反応器を冷却及び減圧し、60.125gの全反応器流出物を回収した。スラリーを濾過し、固体をまずは雰囲気圧力で65~70において一晚乾燥し、次に100及び27mmHgの真空下で30分間乾燥した。濾過ケーキの分析によって、以下の成分及びそれらの重量%での対応する濃度が明らかになった: 39.7% - DM-FDCA; 0.699% - モノメチルFDCA; 0.011% - FDCA; 及び0.015% - TA。

【0048】

温度を190~195に約5時間固定した他はこの手順を繰り返した。固体の分析に

よって以下の濃度（重量％）が明らかになった：39.1％ - DM - FDCA；0.547％ - モノメチルFDCA；0.21％ - FDCA；及び0.021％ - TA。

【0049】

これらの結果に基づくと、本発明方法によればDM - FDCAからTAが首尾よく製造され、驚くべきことにジメチルテレフタレートは生成しなかった。当業者は、反応シーケンスを通して分子の一部としてジメチルエステルが残留すると予測したであろう。更に、供給材料として従来アルキル芳香族物質ではなくDM - FDCAを用いたので、TAは、溶媒分解に通常関係する炭素酸化物、不純物、及び着色物質を含まずに製造された。更に、これらの知見により、FDCAを直接か又はエステル誘導体として用いて所望の生成物であるTAを製造することができることが明らかであった。

10

【0050】

本発明を好ましいか又は実例の幾つかの態様に関して上記で説明したが、これらの態様は排他的又は本発明を限定することを意図するものではない。むしろ、本発明は、特許請求の範囲によって規定されるその精神及び範囲内に含まれる全ての代替、修正、及び均等物を包含すると意図される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2008/063703
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C51/377 C07C63/26 C07D307/68		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	WO 2005/108340 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 17 November 2005 (2005-11-17) abstract; claims ----- GOLDFARB YA L ET AL: "NATURE OF PRODUCTS FROM THE DIENE SYNTHESIS WITH CERTAIN 2-ALKYLTHIOFURANS AND ACRYLIC ACID" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 9, no. 11, 1 November 1973 (1973-11-01), pages 2409-2415, XP009113701 ISSN: 0022-3271 abstract page 2411; examples ----- -----	19-24 1-18 1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 March 2009		Date of mailing of the international search report 30/03/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiernan, Andrea

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/063703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BICKER M ET AL: "Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone" GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 5, 2003, pages 280-284, XP009095609 ISSN: 1463-9262 abstract page 280, column 1	1-24
A	KRÖGER, M. ET AL.: "A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose" TOPICS IN CATALYSIS, vol. 13, 2000, pages 237-242, XP002519332 abstract page 238; figure 1	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/063703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005108340 A	17-11-2005	BR PI0509215 A	04-09-2007
		CN 1942425 A	04-04-2007
		EP 1756031 A1	28-02-2007
		KR 20060135889 A	29-12-2006
		US 2005240055 A1	27-10-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 ゴング, ウィリアム・エイチ

アメリカ合衆国イリノイ州60126, エルムハースト, フェアチャイルド・アベニュー 900

Fターム(参考) 4C037 MA01

4C071 AA03 BB01 CC11 DD08 EE05 FF15 HH28 KK08 LL07

4H006 AA02 AC13 BC10 BC11 BJ50 BS30