

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4333471号
(P4333471)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C	67/08 (2006.01)	C07C	67/08
C07C	69/44 (2006.01)	C07C	69/44
C07C	69/75 (2006.01)	C07C	69/75 Z
C07C	69/80 (2006.01)	C07C	69/80 A
C08K	5/10 (2006.01)	C08K	5/10

請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-141152 (P2004-141152)	(73) 特許権者	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成16年5月11日(2004.5.11)	(72) 発明者	北川 宏 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(65) 公開番号	特開2005-320302 (P2005-320302A)	(72) 発明者	三木 茂男 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(43) 公開日	平成17年11月17日(2005.11.17)	(72) 発明者	青柳 賢治 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
審査請求日	平成19年3月26日(2007.3.26)	(72) 発明者	木原 義博 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジカルボン酸ジエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸又はその無水物とアルコールとをパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫及び酸化錫から選ばれるエステル化触媒存在下にエステル化反応させジカルボン酸ジエステルを製造する方法であって、カルボニル価が0.1~1.0 mg KOH/gであり、過酸化物価が0.5~10.0 meq/kgであり、硫酸呈色がハーゼン30~250の原料アルコールを温度80~165 に加熱し、その原料アルコールをフラッシュ缶の缶内圧力4.0 x 10³ ~ 13.3 x 10³ Paでフラッシュ蒸発させて得られる該アルコールを用いることを特徴とするジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【請求項2】

原料アルコールが、ジカルボン酸ジエステルの製造の際に発生する回収アルコールを含む請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

エステル化反応の直前に原料アルコールをフラッシュ蒸発させる、請求項1又は請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

フラッシュ蒸発させる工程における蒸発量が、原料アルコールに対して、0.5~5重

量%となるよう原料アルコールをフラッシュ蒸発させる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

ジカルボン酸ジエステルが、フタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、フタル酸イソブチルイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸ジイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、又はヘキサヒドロフタル酸イソブチルイソノニルである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のジカルボン酸ジエステルの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジカルボン酸ジエステルの製造方法に関し、より詳しくは、ジカルボン酸又はジカルボン酸無水物と低品質原料アルコールとから色相の良好なジカルボン酸ジエステルを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂用可塑剤として汎用されているジカルボン酸ジエステルの原料アルコールとして炭素数 4 ~ 12 程度の直鎖又は分岐鎖状飽和アルコールが用いられているが、そのアルコール中には原料及びその製造方法に起因する不飽和炭化水素、エーテル、アルデヒドやケトン等のカルボニル化合物、過氧化物等の微量の不純物が含有している。

20

【0003】

これら原料アルコール中の不純物は、ジエステルの色相を悪化させる着色原因成分或いは着色起因成分（以下、「着色原因成分」と略記する。）であり、これらの着色原因成分の含有量の指標となるのがカルボニル価（以下、「COV」と略記する。）、過氧化物価（以下、「POV」と略記する。）、硫酸呈色等であり、通常、これらの値が高い原料アルコール（以下、「低品質アルコール」と略記する。）ほどジエステルの色相は悪化する。

30

【0004】

上記着色原因成分の含有量は、通常、アルコール製造の最終工程で蒸留精製が行われているため蒸留直後は極微量であるが、長期間の保存や輸送により熱及び/又は酸化劣化を受け増加する。このためアルコールのCOV、POV、色相（ハーゼン）等は、蒸留直後と比較して高い値を示し、このような低品質原料アルコールからは色相の良好な製品が得られないという問題があった。

【0005】

このような長期間の保存や輸送時の経時的熱及び/又は酸化劣化の進行を抑制するための方法としては、酸化防止剤の添加や不活性ガスによる置換等の方法が一般的に行われている。しかし、酸化防止剤の添加による方法は、ジエステルの最終品質やコスト面の問題、また、いずれの方法も保存が長期間になる場合は品質が低下するため原料アルコールとして使用した場合色相の良好なジエステルが得られないという問題を有している。

40

【0006】

また、ジエステル製造時に発生する回収アルコールも製造工程で熱及び/又は酸化劣化を受けているため原料アルコールとして使用した場合色相の良好な製品が得られないという問題を有している。

【0007】

これら低品質原料アルコールの再生方法としては、蒸留精製する方法（特許文献 1、2 参照）、処理剤を用いる方法（特許文献 3、4 参照）、水素還元する方法（特許文献 5 参

50

照)等の方法が提案されているが、製造工程が複雑になるなどの製造面、経済面等で多くの問題を有しており、未だ上記問題の十分な解決には至っていないのが現状である。

【0008】

【特許文献1】特開平6-122638号公報

【特許文献2】特開平7-278032号公報

【特許文献3】特開平11-43452号公報

【特許文献4】特開2003-12582号公報

【特許文献5】特公平6-69974号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明は、ジカルボン酸又はジカルボン酸無水物と低品質原料アルコールとから色相の良好なジカルボン酸ジエステルを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、低品質原料アルコールをフラッシュ処理することにより着色原因となる不純物の含有量を大幅に低減することができ、且つ得られたアルコールから色相の良好なジカルボン酸ジエステルが得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、以下のジカルボン酸ジエステルの製造方法を提供するものである。

20

【0012】

項1 ジカルボン酸又はその無水物とアルコールとをエステル化触媒存在下にエステル化反応させジカルボン酸ジエステルを製造する方法であって、原料アルコールをフラッシュ処理して得られる該アルコールを用いることを特徴とするジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【0013】

項2 原料アルコールは、カルボニル価が0.1~1.0mg KOH/gであり、過酸化物価が0.5~10.0meq/kgである上記項1に記載のジカルボン酸ジエステルの製造方法。

30

【0014】

項3 原料アルコールは、カルボニル価が0.1~1.0mg KOH/gであり、過酸化物価が0.5~10.0meq/kgであり、硫酸呈色がハーゼン30~250である上記項1に記載のジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【0015】

項4 原料アルコールが、ジカルボン酸ジエステルの製造の際に発生する回収アルコールを含有する上記項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【0016】

項5 エステル化反応の直前に原料アルコールをフラッシュ処理する上記項1~4のいずれかに記載の製造方法。

40

【0017】

項6 温度80~165に加熱した原料アルコールを、フラッシュ缶の缶内圧力4.0×10³~13.3×10³Paでフラッシュ処理する上記項1~5のいずれかに記載の製造方法。

【0018】

項7 フラッシュ処理工程における蒸発量が、原料アルコールに対して、0.5~5重量%となるよう原料アルコールをフラッシュ処理する上記項1~6のいずれかに記載の製造方法。

【0019】

項8 ジカルボン酸ジエステルが、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノ

50

ニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、フタル酸イソブチルイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸ジイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、又はヘキサヒドロフタル酸イソブチルイソノニルである上記項 1 ~ 7 のいずれかに記載のジカルボン酸ジエステルの製造方法。

【 0 0 2 0 】

項 9 上記項 8 に記載の製造方法による得られるジカルボン酸ジエステルを含んでなる塩化ビニル樹脂用可塑剤。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明方法によれば、低品質原料アルコールを減圧状態に保たれたフラッシュ缶に導入してフラッシュさせるといった簡単な方法により着色原因となる不純物の含有量が大幅に低減されたアルコールが効率よく得られ、このアルコールから色相の良好なジカルボン酸ジエステルを製造することができる。また、複雑な処理は必要なくなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明について詳細に説明する。

20

本発明に用いられる原料アルコールとしては、そのままアルコール原料として使用しても色相の優れたジカルボン酸ジエステルが得られない熱及び/又は酸化劣化した低品質原料アルコールが例示される。

【 0 0 2 3 】

このような原料アルコールとしては、カルボニル価が 0 . 1 ~ 1 . 0 m g K O H / g 程度であり、過酸化物価が 0 . 5 ~ 1 0 . 0 m e q / k g 程度の低品質アルコールを用いることができ、これらの範囲では、本発明の効果を十分に発揮することができる。

【 0 0 2 4 】

更に、上記原料アルコールの硫酸呈色があまりに悪いと、フラッシュ処理を行っても着色原因成分を十分に除去することができなくなり色相の優れたジカルボン酸ジエステルが得られないことがあるため、カルボニル価が 0 . 1 ~ 1 . 0 m g K O H / g 程度であり、過酸化物価が 0 . 5 ~ 1 0 . 0 m e q / k g 程度であり、硫酸呈色がハーゼン 3 0 ~ 2 5 0 程度の低品質アルコールを用いることができ、これらの範囲では、本発明の効果を十分に発揮することができる。

30

【 0 0 2 5 】

このような原料アルコールの具体例としては、長期間の保存や輸送により劣化したアルコール、ジカルボン酸ジエステルの製造の際に発生する回収アルコール等が挙げられ、単独もしくは任意の 2 種以上の混合物として用いることもできる。これらの原料アルコールは、エステル化反応の直前にフラッシュ処理することが色相の改善効果の点で好ましい。

【 0 0 2 6 】

原料アルコール中の着色原因成分のフラッシュ蒸発に際して、原料アルコールは、着色原因成分の蒸発効率を高めるため予め加熱するのが好ましい。原料アルコールの加熱温度としては、着色原因成分を効率よく除去できる温度であればよく、通常 8 0 ~ 1 6 5 程度の範囲から選択でき、好ましくは、1 0 0 ~ 1 4 0 、さらに好ましくは 1 2 0 ~ 1 3 5 程度である。加熱温度が低すぎると、フラッシュ蒸発による着色原因成分の除去が十分でなくジカルボン酸ジエステルの色相の改善効果は得られにくくなり、高すぎると、原料アルコールの熱劣化が生じ易くなる。また、フラッシュ缶導入直前の配管内の原料アルコールは、上記加熱温度を維持できるように必要に応じて加熱する。

40

【 0 0 2 7 】

原料アルコールを加熱するための装置としては、特に限定されず種々の加熱手段を利用

50

できるが、連続的に効率よく加熱するための装置としては、スチームや熱媒などにより加熱可能な管式加熱器、例えば、コイル式加熱器、二重管式加熱器などが挙げられる。加熱器中の滞留時間（加熱時間）としては、上記加熱温度内であれば1～10分程度が好ましい。1分未満であれば熱伝導面積の大きな加熱装置が必要となり、10分を越えると原料アルコールの熱劣化が生じ易くなる。このような加熱器での熱劣化を回避するために原料アルコールを大気圧未満の圧力に保たれた状態で加熱してもよい。

【0028】

フラッシュ処理工程では、加熱した原料アルコールを、大気圧未満の圧力に保たれた容器又は蒸発器に導入し、着色原因成分をフラッシュ蒸発させる。フラッシュ蒸発は、着色原因成分の分離効率を高めるため、着色原因成分が瞬間的に蒸発する圧力に保持された減圧又は真空容器或いは蒸発器等のフラッシュ缶を利用するのが好ましい。フラッシュ缶の缶内圧力としては、原料アルコールの加熱温度、種類によって適宜選択でき、 $4.0 \times 10^3 \sim 13.3 \times 10^3$ Pa、好ましくは $6.6 \times 10^3 \sim 10.7 \times 10^3$ Pa程度である。圧力が 4.0×10^3 Pa未満であるとアルコールの蒸発量が増加する傾向が見られ、圧力が 13.3×10^3 Paを越えると着色原因成分の除去が十分ではなくジカルボン酸ジエステルの色相の改善効果が得られにくくなる。

10

【0029】

このときフラッシュ処理工程における不純物の蒸発量としては、ジカルボン酸ジエステルの色相の改善効果が得られる範囲内であれば特に限定されないが、着色原因成分とアルコールの総重量として、原料アルコールに対して、0.5～5重量%程度とするのが好ましい。この蒸発量が0.5重量%未満では着色原因成分の除去が十分ではなくジカルボン酸ジエステルの色相の改善効果が得られにくくなり、5重量%を越えても更なる色相の改善効果は得られず、また製造原価に対する負荷が大きく経済的ではない。

20

【0030】

原料アルコールは、通常、フラッシュ缶に連続的又は間欠的に、噴出、噴霧などの方法で導入することが好ましい。原料アルコールの導入速度は、温度及び圧力に応じて適宜選択でき、例えば、フラッシュ缶の容積1L当たり1000～5000g/hr、好ましくは2000～3000g/hr程度が推奨される。

【0031】

上記フラッシュ処理工程に用いられるフラッシュ缶としては、長管型、強制循環型等の慣用の蒸発器が使用でき、必要に応じて、加熱、熱媒やスチームなどにより間接加熱が可能なジャケットを備えているものを用いてもよい。

30

【0032】

本発明の製造方法に用いられるフラッシュ処理工程及び装置の概略図の一例を図1に示す。この装置は、原料アルコールを加熱するための加熱ユニット1、加熱された原料アルコールから着色原因成分を分離し、着色原因成分を捕集するユニット9及び分離されたアルコールを回収するための回収ユニット5を備えている。

【0033】

上記加熱ユニット1は、加熱チャンバー3内に配設されたコイル式加熱管4を備えており、この例では、ポンプ2により加熱管4に、原料アルコールを定量的に供給する。加熱された原料アルコールは、減圧された原料アルコール回収ユニット5に供給され、着色原因成分が分離されるとともに、アルコールが回収される。原料アルコール回収ユニット5は、前記加熱管が接続された減圧チャンバー6、このチャンバー内には目皿式分散板7を備えている。また、減圧チャンバー6の下部には、アルコールを回収するためのアルコール回収貯槽8が接続されている。さらにこのアルコール回収貯槽8にはエステル化反応装置に至る供給ラインが接続されている。

40

【0034】

前記減圧チャンバー6で分離された着色原因成分は、該成分を凝縮するためのコンデンサ10と、凝縮した該成分を回収するための着色成分回収貯槽11とで構成された着色原因成分捕集ユニット9により捕集される。

50

【 0 0 3 5 】

前記コンデンサ 10 を介して、前記減圧チャンバー 6 と真空ポンプ 12 とが接続されている。

【 0 0 3 6 】

このようにフラッシュ処理して得られたアルコールは、直ちにエステル化反応に使用することが好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で窒素等の不活性ガス雰囲気下で長時間保管したものを使用することもできる。

【 0 0 3 7 】

本発明に係るジカルボン酸ジエステルの製造方法としては、特に制限されないが、酸成分のジカルボン酸又はジカルボン酸無水物と上記フラッシュ処理して得られたアルコール成分とを、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下で加熱撈拌しながらエステル化する従来公知の製造方法を用いることができる。尚、本発明に係るエステル化反応は、大気圧下、減圧下又は加圧下のいずれでも実施できる。

【 0 0 3 8 】

本発明に用いられる酸成分としては、炭素数 4 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の脂肪族ジカルボン酸、及び炭素数 8 ~ 18、好ましくは 8 ~ 12 の芳香族ジカルボン酸が例示される。

【 0 0 3 9 】

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸無水物としては、具体的には、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、無水アジピン酸、ピメリン酸、無水ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン - 1, 10 - ジカルボン酸、オクタデカン - 1, 18 - ジカルボン酸、及びテトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸、メチルナジック酸無水物等のディールス・アルダー付加物及びその水添物等が挙げられ、これらのうち特に、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸、メチルナジック酸無水物等のディールス・アルダー付加物及びその水添物が好ましい。

【 0 0 4 0 】

芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸無水物としては、具体的には、フタル酸、フタル酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 1, 5 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2, 8 - ジカルボン酸等が挙げられ、これらのうち特にフタル酸、フタル酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましい。

【 0 0 4 1 】

これらのジカルボン酸及びジカルボン酸無水物は、それぞれ単独で又は 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明に用いられるアルコール成分としては、炭素数 4 ~ 20、好ましくは炭素数 6 ~ 18、さらに好ましくは 8 ~ 13 の脂肪族直鎖状又は分岐鎖状アルコールが例示される。

【 0 0 4 3 】

脂肪族直鎖状又は分岐鎖状アルコールとしては、具体的には、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、n - ペタノール、n - ヘキサノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、イソオクタノール、n - ノナノール、イソノナノール、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノール、n - デカノール、イソデカノール、n - ウンデカノール、n - ドデカノール、n - トリデカノール、イソトリデカノール、テトラデカノール、オクタデカノール等が例示され、これらのうち特に n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、イソノナノール、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノール、イソデカノールが好ましい。これらのアルコールは、それぞれ単独で又は 2 種以上混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

エステル化反応を行うに際し、アルコール成分の使用量は、例えば、酸成分 1 モルに対して 2 . 0 ~ 3 . 0 モル、好ましくは 2 . 1 ~ 2 . 5 モル用いられる。

【 0 0 4 5 】

エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が用いられ、具体的には、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、錫誘導体、チタン誘導体が例示され、アルカリ金属類としては、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更にスルホン酸類としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示されるが、中でも特に着色及び副反応が抑制できる点でルイス酸類が好ましい。このようなルイス酸類としては、具体的には、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ - n - プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート等のチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、酸化錫などの錫化合物などが挙げられる。その使用量としては、例えば、酸成分及びアルコール成分の総重量に対して 0 . 0 5 ~ 1 . 0 重量%程度用いられる。

10

【 0 0 4 6 】

エステル化反応は、通常 1 0 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 1 3 0 ~ 2 3 0 の反応温度で、不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。反応時間としては、通常 3 ~ 3 0 時間である。必要に応じて、生成してくる水をベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の非水溶性溶剤を用いて系外に共沸留去させてもよい。

20

【 0 0 4 7 】

また、エステル化反応は、酸成分（特に、ジカルボン酸無水物）1 モルに対し、アルコール成分 2 . 1 ~ 2 . 5 モルとを反応させてモノエステルを調製後、上記触媒を添加し、所定の温度で行うこともできる。このモノエステル化反応は、例えば、反応温度が 1 2 0 ~ 1 3 5 の温度範囲で、不活性ガス存在下で実施することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

エステル反応終了後、必要に応じて過剰の未反応アルコールを減圧又は常圧にて回収し、冷却後、水又はアルカリ水溶液により触媒を分解、中和、水洗を行う。その後、必要に応じて過剰の未反応アルコールを減圧又は常圧留去し、次いで、スチームストリッピングによりアルコールを完全に除去し、脱水する。更に、活性炭、活性白土、活性アルミナ等の吸着剤による精製、濾過助剤を用いて濾過を行い目的とするジカルボン酸ジエステルを得ることができる。上記回収アルコールは、再度フラッシュ処理をすることによりアルコール成分として有効に利用できる。

30

【 0 0 4 9 】

尚、本発明に係るジカルボン酸ジエステルの製造方法としては、バッチ式又は連続式のいずれの反応方式も採用できる。

【 0 0 5 0 】

本発明方法が好適に用いられる脂肪族ジカルボン酸ジエステルの例としては、アジピン酸ジ n - ブチル、アジピン酸 n - ブチル 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジ 2 - エチルヘキシル、アジピン酸 n - ブチル n - オクチル、アジピン酸ジ n - オクチル、アジピン酸 n - ブチル n - ノニル、アジピン酸ジ n - ノニル、アジピン酸 n - ブチルイソノニル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸 n - ブチル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸ジ 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸 n - ブチル n - デシル、アジピン酸ジ n - デシル、アジピン酸 n - ブチルイソデシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸 n - ブチルウンデシル、アジピン酸ジウンデシル、アジピン酸 n - ブチルドデシル、アジピン酸ジドデシル、アジピン酸 n - ブチルトリデシル、アジピン酸ジトリデシル、アジピン酸 n - ブチルテトラデシル、アジピン酸ジテトラデシル、アジピン酸 n - ブチルオクタデシル、アジピン酸ジオクタデシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、アジピン酸イソブチル n - オクチル、アジピン酸イソブチル n - ノニル、アジピン酸イソブチルイソノニル、アジピン酸イソブチル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキ

40

50

シル、アジピン酸イソブチル n - デシル、アジピン酸イソブチルイソデシル、アジピン酸イソブチルウンデシル、アジピン酸イソブチルドデシル、アジピン酸イソブチルトリデシル、アジピン酸イソブチルテトラデシル、アジピン酸イソブチルオクタデシル、アジピン酸 n - オクチル n - ノニル、アジピン酸 n - オクチルイソノニル、アジピン酸 n - オクチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸 n - オクチル n - デシル、アジピン酸 n - オクチルイソデシル、アジピン酸 n - オクチルウンデシル、アジピン酸 n - オクチルドデシル、アジピン酸 n - オクチルトリデシル、アジピン酸 n - オクチルテトラデシル、アジピン酸 n - オクチルオクタデシル、アジピン酸 n - ノニルイソノニル、アジピン酸 n - ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸 n - ノニル n - デシル、アジピン酸 n - ノニルイソデシル、アジピン酸 n - ノニルウンデシル、アジピン酸 n - ノニルドデシル、アジピン酸 n - ノニルトリデシル、アジピン酸 n - ノニルテトラデシル、アジピン酸 n - ノニルオクタデシル、アジピン酸 n - ノニルイソノニル、アジピン酸 n - ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸 n - ノニル n - デシル、アジピン酸 n - ノニルイソデシル、アジピン酸 n - ノニルウンデシル、アジピン酸 n - ノニルドデシル、アジピン酸 n - ノニルトリデシル、アジピン酸 n - ノニルテトラデシル、アジピン酸 n - ノニルオクタデシル、アジピン酸イソノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、アジピン酸イソノニル n - デシル、アジピン酸イソノニルイソデシル、アジピン酸イソノニルウンデシル、アジピン酸イソノニルドデシル、アジピン酸イソノニルトリデシル、アジピン酸イソノニルテトラデシル、アジピン酸イソノニルオクタデシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル n - デシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルイソデシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルウンデシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルトリデシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルテトラデシル、アジピン酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルオクタデシル、アジピン酸 n - デシルイソデシル、アジピン酸 n - デシルウンデシル、アジピン酸 n - デシルドデシル、アジピン酸 n - デシルトリデシル、アジピン酸 n - デシルテトラデシル、アジピン酸 n - デシルオクタデシル、アジピン酸イソデシルウンデシル、アジピン酸イソデシルドデシル、アジピン酸イソデシルトリデシル、アジピン酸イソデシルテトラデシル、アジピン酸イソデシルオクタデシル、アジピン酸ウンデシルドデシル、アジピン酸ウンデシルトリデシル、アジピン酸ウンデシルテトラデシル、アジピン酸ウンデシルオクタデシル、アジピン酸ドデシルトリデシル、アジピン酸ドデシルテトラデシル、アジピン酸ドデシルオクタデシル、アジピン酸トリデシルテトラデシル、アジピン酸トリデシルオクタデシル、アジピン酸テトラデシルオクタデシル等の直鎖脂肪族ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

テトラヒドロフタル酸ジ n - ブチル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチル 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチル n - オクチル、テトラヒドロフタル酸ジ n - オクチル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチル n - ノニル、テトラヒドロフタル酸ジ n - ノニル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジイソノニル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸ジ 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチル n - デシル、テトラヒドロフタル酸ジ n - デシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルウンデシル、テトラヒドロフタル酸ジウンデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルドデシル、テトラヒドロフタル酸ジドデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルトリデシル、テトラヒドロフタル酸ジトリデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸ジテトラデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ブチルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクタデシル、テトラヒドロフタル酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸イソブチル n - オクチル、テトラヒドロフタル酸イソブチル n - ノニル、テトラヒドロフタル酸イソブチルイソノニル、テトラヒドロフタル酸イソブチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキ

10

20

30

40

50

シル、テトラヒドロフタル酸イソブチル n - デシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルイ
 ソデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルウンデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチ
 ルドデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルトリデシル、テトラヒドロフタル酸イソブ
 チルトetraデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルオクタデシル、テトラヒドロフタル
 酸 n - オクチル n - ノニル、テトラヒドロフタル酸 n - オクチルイソノニル、テトラヒド
 ロフタル酸 n - オクチル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸 n - オ
 クチル n - デシル、テトラヒドロフタル酸 n - オクチルイソデシル、テトラヒドロフタル
 酸 n - オクチルウンデシル、テトラヒドロフタル酸 n - オクチルドデシル、テトラヒドロ
 フタル酸 n - オクチルトリデシル、テトラヒドロフタル酸 n - オクチルテトラデシル、テ
 トラヒドロフタル酸 n - オクチルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルイソノ
 ニル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロ
 フタル酸 n - ノニル n - デシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルイソデシル、テトラヒ
 ドロフタル酸 n - ノニルウンデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルドデシル、テトラ
 ヒドロフタル酸 n - ノニルトリデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルテトラデシル、
 テトラヒドロフタル酸 n - ノニルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルイソノ
 ニル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロ
 フタル酸 n - ノニル n - デシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルイソデシル、テトラヒ
 ドロフタル酸 n - ノニルウンデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルドデシル、テトラ
 ヒドロフタル酸 n - ノニルトリデシル、テトラヒドロフタル酸 n - ノニルテトラデシル、
 テトラヒドロフタル酸 n - ノニルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸イソノニル 3 , 5
 , 5 - トリメチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸イソノニル n - デシル、テトラヒドロ
 フタル酸イソノニルイソデシル、テトラヒドロフタル酸イソノニルウンデシル、テトラヒ
 ドロフタル酸イソノニルドデシル、テトラヒドロフタル酸イソノニルトリデシル、テトラ
 ヒドロフタル酸イソノニルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸イソノニルオクタデシル
 、テトラヒドロフタル酸 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル n - デシル、テトラヒドロフタル
 酸 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルイソデシル、テトラヒドロフタル酸 3 , 5 , 5 - ト
 リメチルヘキシルウンデシル、テトラヒドロフタル酸 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルド
 デシル、テトラヒドロフタル酸 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルトリデシル、テトラヒド
 ロフタル酸 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸 3 , 5
 , 5 - トリメチルヘキシルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸 n - デシルイソデシル、
 テトラヒドロフタル酸 n - デシルウンデシル、テトラヒドロフタル酸 n - デシルドデシル
 、テトラヒドロフタル酸 n - デシルトリデシル、テトラヒドロフタル酸 n - デシルテトラ
 デシル、テトラヒドロフタル酸 n - デシルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸イソデシ
 ルウンデシル、テトラヒドロフタル酸イソデシルドデシル、テトラヒドロフタル酸イソデ
 シルトリデシル、テトラヒドロフタル酸イソデシルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸
 イソデシルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸ウンデシルドデシル、テトラヒドロフタル
 酸ウンデシルトリデシル、テトラヒドロフタル酸ウンデシルテトラデシル、テトラヒド
 ロフタル酸ウンデシルオクタデシル、テトラヒドロフタル酸ドデシルトリデシル、テトラ
 ヒドロフタル酸ドデシルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸ドデシルオクタデシル、テ
 トラヒドロフタル酸トリデシルテトラデシル、テトラヒドロフタル酸トリデシルオクタデ
 シル、テトラヒドロフタル酸テトラデシルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸ジ n - ブ
 チル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチル 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジ 2
 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチル n - オクチル、ヘキサヒドロフタル
 酸ジ n - オクチル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチル n - ノニル、ヘキサヒドロフタル酸
 ジ n - ノニル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイ
 ソノニル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチル 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒ
 ドロフタル酸ジ 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチル n -
 デシル、ヘキサヒドロフタル酸ジ n - デシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルイソデシ
 ル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルウンデシル、
 ヘキサヒドロフタル酸ジウンデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルドデシル、ヘキサ

10

20

30

40

50

ヒドロフタル酸ジドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルトリデシル、ヘキサヒドロ
 フタル酸ジトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルテトラデシル、ヘキサヒドロフ
 タル酸ジテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ブチルオクタデシル、ヘキサヒドロフ
 タル酸ジオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソブチル、ヘキサヒドロフタル酸イソ
 ブチル 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチル n - オクチル、ヘキサヒド
 ロフタル酸イソブチル n - ノニル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチルイソノニル、ヘキサ
 ヒドロフタル酸イソブチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸イソ
 ブチル n - デシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸
 イソブチルウンデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチルドデシル、ヘキサヒドロフタル
 酸イソブチルトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチルテトラデシル、ヘキサヒドロ
 フタル酸イソブチルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチル n - ノニル、ヘキ
 サヒドロフタル酸 n - オクチルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチル 3, 5,
 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチル n - デシル、ヘキサヒドロ
 フタル酸 n - オクチルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチルウンデシル、ヘキ
 サヒドロフタル酸 n - オクチルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチルトリデシル
 、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - オクチル
 オクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸 n -
 ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニル n - デシル、
 ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルウンデシ
 ル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルトリデ
 シル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニル
 オクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸 n -
 ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニル n - デシル、
 ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルウンデシ
 ル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルトリデ
 シル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - ノニル
 オクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、ヘキ
 サヒドロフタル酸イソノニル n - デシル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニルイソデシル、
 ヘキサヒドロフタル酸イソノニルウンデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニルドデシル
 、ヘキサヒドロフタル酸イソノニルトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニルテトラ
 デシル、ヘキサヒドロフタル酸イソノニルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸 3, 5,
 5 - トリメチルヘキシル n - デシル、ヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキ
 シルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルウンデシル、ヘ
 キサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 3
 , 5, 5 - トリメチルヘキシルトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチ
 ルヘキシルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルオクタ
 デシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - デシルイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - デシル
 ウンデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - デシルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - デシ
 ルトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n - デシルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸 n
 - デシルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソデシルウンデシル、ヘキサヒドロフタ
 ル酸イソデシルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソデシルトリデシル、ヘキサヒドロフ
 タル酸イソデシルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソデシルオクタデシル、ヘキサ
 ヒドロフタル酸ウンデシルドデシル、ヘキサヒドロフタル酸ウンデシルトリデシル、ヘキ
 サヒドロフタル酸ウンデシルテトラデシル、ヘキサヒドロフタル酸ウンデシルオクタデシ
 ル、ヘキサヒドロフタル酸ドデシルトリデシル、ヘキサヒドロフタル酸ドデシルテトラデ
 シル、ヘキサヒドロフタル酸ドデシルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸トリデシルテ
 トラデシル、ヘキサヒドロフタル酸トリデシルオクタデシル、ヘキサヒドロフタル酸テト
 ラデシルオクタデシル、メチルテトラヒドロフタル酸ジ n - ブチル、メチルテトラヒドロ
 フタル酸 n - ブチル 2 - エチルヘキシル、メチルテトラヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキ
 シル、メチルテトラヒドロフタル酸 n - ブチル n - オクチル、メチルテトラヒドロフタル

10

20

30

40

50

チルヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルウンデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - ノニルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニル n - デシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルイソデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルウンデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソノニルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル n - デシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルイソデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルウンデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルイソデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルウンデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸 n - デシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソデシルウンデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソデシルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソデシルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソデシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸イソデシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ウンデシルドデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ウンデシルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ウンデシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ウンデシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ドデシルトリデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ドデシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸ドデシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸トリデシルテトラデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸トリデシルオクタデシル、メチルヘキサヒドロフタル酸テトラデシルオクタデシル等の脂環式ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

芳香族ジカルボン酸ジエステルの例としては、フタル酸ジ n - ブチル、フタル酸 n - ブチル 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、フタル酸 n - ブチル n - オクチル、フタル酸ジ n - オクチル、フタル酸 n - ブチル n - ノニル、フタル酸ジ n - ノニル、フタル酸 n - ブチルイソノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸 n - ブチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸ジ 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸 n - ブチル n - デシル、フタル酸ジ n - デシル、フタル酸 n - ブチルイソデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸 n - ブチルウンデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸 n - ブチルドデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸 n - ブチルトリデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸 n - ブチルテトラデシル、フタル酸ジテトラデシル、フタル酸 n - ブチルオクタデシル、フタル酸ジオクタデシル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、フタル酸イソブチル n - オクチル、フタル酸イソブチル n - ノニル、フタル酸イソブチルイソノニル、フタル酸イソブチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸イソブチル n - デシル、フタル酸イソブチルイソデシル、フタル酸イソブチルウンデシル、フタル酸イソブチルドデシル、フタル酸イソブチルトリデシル、フタル酸イソブチルテトラデシル、フタル酸イソブチルオクタデシル、フタル酸 n - オクチル n - ノニル、フタル酸 n - オクチルイソノニル、フタル酸 n - オクチル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸 n - オクチル n - デシル、フタル酸 n - オクチルイソデシル、フタル酸 n - オクチルウンデシル、フタル酸 n - オクチルドデシル、フタル酸 n - オクチルトリデシル、フタル酸 n - オクチルテトラデシル、フタル酸 n - オクチルオクタデシル、フタル酸 n - ノニルイソノニル、フタル酸 n - ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸 n - ノニル n - デシル、フタル酸 n - ノニルイソデシル、フタル酸 n - ノニルウンデシル、

10

20

30

40

50

フタル酸 n - ノニルドデシル、フタル酸 n - ノニルトリデシル、フタル酸 n - ノニルテトラデシル、フタル酸 n - ノニルオクタデシル、フタル酸 n - ノニルイソノニル、フタル酸 n - ノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸 n - ノニル n - デシル、フタル酸 n - ノニルイソデシル、フタル酸 n - ノニルウンデシル、フタル酸 n - ノニルドデシル、フタル酸 n - ノニルトリデシル、フタル酸 n - ノニルテトラデシル、フタル酸 n - ノニルオクタデシル、フタル酸イソノニル 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、フタル酸イソノニル n - デシル、フタル酸イソノニルイソデシル、フタル酸イソノニルウンデシル、フタル酸イソノニルドデシル、フタル酸イソノニルトリデシル、フタル酸イソノニルテトラデシル、フタル酸イソノニルオクタデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル n - デシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルイソデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルウンデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルドデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルトリデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルテトラデシル、フタル酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシルオクタデシル、フタル酸 n - デシルイソデシル、フタル酸 n - デシルウンデシル、フタル酸 n - デシルドデシル、フタル酸 n - デシルトリデシル、フタル酸 n - デシルテトラデシル、フタル酸 n - デシルオクタデシル、フタル酸イソデシルウンデシル、フタル酸イソデシルドデシル、フタル酸イソデシルトリデシル、フタル酸イソデシルテトラデシル、フタル酸イソデシルオクタデシル、フタル酸ウンデシルドデシル、フタル酸ウンデシルトリデシル、フタル酸ウンデシルテトラデシル、フタル酸ウンデシルオクタデシル、フタル酸ドデシルトリデシル、フタル酸ドデシルテトラデシル、フタル酸ドデシルオクタデシル、フタル酸トリデシルテトラデシル、フタル酸トリデシルオクタデシル、フタル酸テトラデシルオクタデシル等が挙げられる。

10

20

【0053】

これらのうち特に、塩化ビニル樹脂用可塑剤として用いられるフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、フタル酸イソブチルイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸ジイソノニル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、テトラヒドロフタル酸イソブチルイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジ 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソノニル、ヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチル 2 - エチルヘキシル、ヘキサヒドロフタル酸イソブチルイソノニル等が好ましい。

30

【0054】

以下に実施例を示して、さらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。尚、各実施例及び比較例における COV、POV、硫酸呈色及び色相は以下の方法により測定した。

【0055】

(1) カルボニル価 (COV)

JIS K 1525 に記載の方法に準拠し測定した。

(2) 過酸化物価 (POV)

基準油脂分析試験法に記載の方法に準拠して測定した。

40

(3) 硫酸呈色

濃硫酸で洗浄し、更に蒸留水ですすぎを行い、乾燥後の 300 ml の共栓付き平底フラスコに試料 200 ml を入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら氷浴で 30 以下の温度で 9.8 wt % の濃硫酸 17.5 ml を 25 ml ビュレットにて 3.5 ml / 分の速度で加える。共栓をして 9.8 ± 2 のオイルバスに 1 時間浸す。冷却後試料の色相 (ハーゼン) を JIS K - 0071 の方法に準拠して測定した。

(4) 色相 (ハーゼン)

ジカルボン酸ジエステルの色相は JIS K - 0071 の方法で測定した。

【実施例 1】

【0056】

50

図1に示すフラッシュ装置を用い、以下のような条件でアルコールのフラッシュ処理を行った。原料アルコールは、COVが0.20 mg KOH / g、POVが2.31 meq / kg、硫酸呈色がハーゼンで50の2-エチルヘキサノール3 kgを用い、このアルコールを加熱ユニット1の出口温度が130、滞留時間が1分間になるように3 kg / hの流速でポンプ2より仕込んだ。この時の加熱チャンバー3の温度は188であった。130に加熱されたアルコールを 8.0×10^3 Paに減圧された内容積5 Lの減圧チャンバー6に6 kg / hの流速のまま仕込みフラッシュ処理を行った。アルコール回収貯槽8内に得られた2-エチルヘキサノールは2.96 kg、着色成分回収貯槽11には0.06 kgで歩留まりは98.0%であった。

【0057】

次に水分離器、窒素導入管、温度計付きの500 mlの4つ口フラスコを窒素ガスで置換しておきこのフラスコにアルコール回収貯槽8の2-エチルヘキサノール156 g (1.2モル)と無水フタル酸74 g (0.5モル)及びテトラ n - ブチルチタネート0.12 gを入れ減圧下、180で2-エチルヘキサノールを還流させ生成水を除去しながら6時間反応を行った。6時間後の反応混合液の酸価は0.14 mg KOH / g、ジエステル化の反応率は99.9%であった。続いて大部分のアルコールを減圧にて留去回収、冷却後、2%水酸化ナトリウム水溶液5 gを添加、90で30分間攪拌しながら中和、触媒の分解を行い、静置後分離した水層を抜き出し、上層のジエステル層を70の温水で洗浄水のpHが中性になるまで洗浄した。洗浄後170でスチームストリッピングを行い残留している2-エチルヘキサノールを完全に除去回収後、 0.67×10^3 Pa以下で減圧乾燥した。冷却後、活性白土、活性炭、活性アルミナを各0.3 g添加し 0.67×10^3 Paの減圧下30分間攪拌し脱色、吸着処理を行った後、処理剤を濾別し、ジカルボン酸ジエステルを得た。得られたジカルボン酸ジエステルの色相は15であった。

【実施例2】

【0058】

実施例1においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を100に変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られた2-エチルヘキサノールは2.95 kg、着色成分回収貯槽11には0.05 kgで歩留まりは98.2%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例3】

【0059】

実施例1においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を165に変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られた2-エチルヘキサノールは2.91 kg、着色成分回収貯槽11には0.09 kgで歩留まりは97.0%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例4】

【0060】

実施例1においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を80、減圧チャンバー6内の圧力を 4.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られた2-エチルヘキサノールは2.98 kg、着色成分回収貯槽11には0.02 kgで歩留まりは99.3%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例5】

【0061】

実施例3において減圧チャンバー6内の圧力を 8.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られた2-エチルヘキサノールは2.87 kg、着色成分回収貯槽11には0.13 kgで歩留まりは95.7%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの

10

20

30

40

50

色相は15であった。

【実施例6】

【0062】

実施例1において原料アルコールにCOV0.30mgKOH/g、POVは5.69meq/kg、硫酸呈色がハーゼンで100のイソノナノールを用い、更にアルコールの加熱ユニット1の出口温度を135に変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.98kg、着色成分回収貯槽11には0.02kgで歩留まりは99.3%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例7】

【0063】

実施例6においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を100に減圧チャンバー6内の圧力を 4.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.97kg、着色成分回収貯槽11には0.03kgで歩留まりは99.0%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例8】

【0064】

実施例6においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を165、減圧チャンバー6内の圧力を 4.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.92kg、着色成分回収貯槽11には0.08kgで歩留まりは97.3%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は15であった。

【実施例9】

【0065】

実施例6において減圧チャンバー6内の圧力を 4.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.96kg、着色成分回収貯槽11には0.04kgで歩留まりは98.7%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例10】

【0066】

実施例6においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を165、減圧チャンバー6内の圧力を 13.3×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.97kg、着色成分回収貯槽11には0.03kgで歩留まりは99.0%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は15であった。

【実施例11】

【0067】

実施例6において無水フタル酸の代わりにテトラヒドロフタル酸無水物76.0g(0.5モル)を用いて実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は15であった。

【実施例12】

【0068】

実施例6において無水フタル酸の代わりにヘキサヒドロフタル酸無水物77.0g(0.5モル)を用いて実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【実施例13】

【0069】

実施例6において無水フタル酸の代わりにアジピン酸73.0g(0.5モル)を用い

10

20

30

40

50

て実施例 1 と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は 10 であった。

【実施例 14】

【0070】

実施例 1 において 500 ml の 4 つ口フラスコの代わりに 5 L の 4 つ口フラスコを用い、また実施例 1 の 10 倍量のアルコール回収貯槽 8 の 2 - エチルヘキサノール 1560 g (12.0 モル) と無水フタル酸 740 g (5.0 モル) およびテトラ n - ブチルチタネート 1.20 g を用いて同様の反応、後処理を行った。この時、ジエステル化反応後の留去及び水洗後のスチームストリッピングにより回収された 2 - エチルヘキサノールの COV は 0.38 mg KOH / g、POV は 5.22 meq / kg であった。

10

さらに、実施例 1 において、COV が 0.38 mg KOH / g、POV が 5.22 meq / kg の回収 2 - エチルヘキサノールを用いた以外は実施例 1 と同様の処理を行ったところ得られたカルボン酸ジエステルの色相は 15 であった。

【実施例 15】

【0071】

実施例 6 において 500 ml の 4 つ口フラスコの代わりに 5 L の 4 つ口フラスコを用い、また実施例 6 の 10 倍量のアルコール回収貯槽 8 のイソノナノール 1728 g (12.0 モル) と無水フタル酸 740 g (5.0 モル) およびテトラ n - ブチルチタネート 1.20 g を用いて同様の反応、後処理を行った。この時、ジエステル化反応後の留去及び水洗後のスチームストリッピングにより回収されたイソノナノールの COV は 0.42 mg KOH / g、POV は 7.44 meq / kg であった。

20

さらに、実施例 6 において、COV が 0.42 mg KOH / g、POV が 7.44 meq / kg の回収イソノナノールを用いた以外は実施例 6 と同様の処理を行ったところ得られたカルボン酸ジエステルの色相は 15 であった。

【0072】

比較例 1

実施例 1 においてアルコールのフラッシュ処理を行わずに、実施例 1 と同様にジエステル化のみを行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は 30 であった。

【0073】

比較例 2

実施例 1 においてアルコールに COV 0.04 mg KOH / g、POV は 0.27 meq / kg、硫酸呈色がハーゼンで 20 の 2 - エチルヘキサノールを用い、フラッシュ処理を行わずに、実施例 1 と同様にジエステル化のみを行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は 10 であった。

30

【0074】

比較例 3

実施例 6 においてアルコールのフラッシュ処理を行わずに、実施例 1 と同様にジエステル化のみを行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は 40 であった。

【0075】

比較例 4

実施例 1 において原料アルコールに COV 0.09 mg KOH / g、POV は 0.78 meq / kg、硫酸呈色がハーゼンで 10 のイソノナノールを用い、フラッシュ処理を行わずに、実施例 1 と同様にジエステル化のみを行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は 10 であった。

40

【0076】

比較例 5

実施例 6 においてアルコールの加熱ユニット 1 の出口温度を 180、減圧チャンパー 6 内の圧力を 4.0×10^3 Pa に変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽 8 内に得られたイソノナノールは 2.88 kg、着色成分回収貯槽 11 には 0.12 kg で歩留まりは 96.0% であった。さらに実施例 1 と同様にジエステル化を行った

50

ところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は30であった。

【0077】

比較例6

実施例6においてアルコールの加熱ユニット1の出口温度を165、減圧チャンパー6内の圧力を 2.0×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.83 kg、着色成分回収貯槽11には0.17 kgで歩留まりは94.3%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は10であった。

【0078】

比較例7

実施例6において減圧チャンパー6内の圧力を 26.7×10^3 Paに変えてフラッシュ処理を行ったところ、アルコール回収貯槽8内に得られたイソノナノールは2.99 kg、着色成分回収貯槽11には0.01 kgで歩留まりは99.7%であった。さらに実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は40であった。

【0079】

比較例8

比較例3において無水フタル酸の代わりにテトラヒドロフタル酸無水物76.0 g (0.5モル)を用いて実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は40であった。

【0080】

比較例9

実施例3において無水フタル酸の代わりにヘキサヒドロフタル酸無水物77.0 g (0.5モル)を用いて実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は30であった。

【0081】

比較例10

実施例3において無水フタル酸の代わりにアジピン酸73.0 g (0.5モル)を用いて実施例1と同様にジエステル化を行ったところ、得られたジカルボン酸ジエステルの色相は40であった。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明に従い、低品質原料アルコールをフラッシュ処理することにより着色原因となる不純物の含有量を大幅に低減させることができ、且つ得られたアルコールから色相の良好なジカルボン酸ジエステルを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】図1は、フラッシュ処理工程及び装置の一例を説明する概略図である。

【符号の説明】

【0084】

- 1・・・加熱ユニット
- 2・・・ポンプ
- 3・・・加熱チャンパー
- 4・・・コイル式加熱管
- 5・・・原料アルコール回収ユニット
- 6・・・減圧チャンパー
- 7・・・目皿式分散板
- 8・・・アルコール回収貯槽
- 9・・・着色原因成分捕集ユニット
- 10・・・コンデンサ

10

20

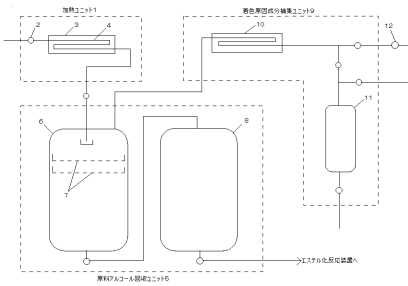
30

40

50

- 1 1 . . . 着色原因成分回収貯槽
- 1 2 . . . 真空ポンプ

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 27/06 (2006.01) C 0 8 L 27/06
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 田島 健太郎
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内
(72)発明者 徳保 英次
京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

審査官 野口 勝彦

(56)参考文献 特開平11-012226(JP,A)
特開2000-191785(JP,A)
特開2003-301083(JP,A)
特開2000-129014(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 2 9 / 7 6
C 0 7 C 6 7 / 0 8
C 0 7 C 6 9 / 4 4
C 0 7 C 6 9 / 7 5
C 0 7 C 6 9 / 8 0
CA(STN)
REGISTRY(STN)