

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4303470号
(P4303470)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 307/89 (2006.01)

C O 7 D 307/89

D

C O 7 C 63/307 (2006.01)

C O 7 C 63/307

C O 7 C 51/265 (2006.01)

C O 7 C 51/265

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-557928 (P2002-557928)	(73) 特許権者	505090746
(86) (22) 出願日	平成14年1月4日(2002.1.4)		フrint・ヒルズ・リソーシズ・ソシエテ
(65) 公表番号	特表2004-526695 (P2004-526695A)		・ア・レスポンサビリテ・リミテ
(43) 公表日	平成16年9月2日(2004.9.2)		スイス国セーアーシュー6900, リュガ
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/000265		ノ, コルソ・エリュヴェジア 23
(87) 国際公開番号	W02002/057247	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成14年7月25日(2002.7.25)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成16年12月17日(2004.12.17)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	60/262, 941		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成13年1月19日(2001.1.19)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
前置審査		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TMA製造プロセスへの鉍酸又はその塩の添加

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無水トリメリト酸を製造する方法であって、

(a) 溶媒、及び多価金属を含む触媒の存在下で、ブソイドクメンを酸化してトリメリト酸を作る工程と、

(b) トリメリト酸を結晶化及び濾過して、該多価金属を含む不純物を有する粗トリメリト酸ケーキを作る工程と、

(c) 該粗トリメリト酸ケーキを脱水して、粗無水トリメリト酸を形成する工程と、

(d) 該粗無水トリメリト酸を分別塔内で蒸留する工程と、

を含み、該工程 (b) の後であるが該工程 (c) の前に、粘性改質剤を添加して、該粘性改質剤が該分別塔の底部分画に存在するようにし、該粘性改質剤はリン酸、リン酸のアルカリ金属塩及びリン酸のアルカリ土類金属塩からなる群より選択され、該粘性改質剤と、該粗トリメリト酸ケーキ中の多価金属の総量とのモル比が 1 : 10 ~ 1 : 2 となるように該粗トリメリト酸ケーキに添加される方法。

【請求項 2】

前記モル比は、1 : 4 ~ 4 : 1 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モル比は、1 : 3 ~ 1 : 1 である請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、概して、より一般的には無水トリメリット酸（ＴＭＡ）として知られている１，３－ジヒドロ－１，３－ジオキソ－５－イソベンゾフランカルボン酸の製造に関する。特に、本発明は、無水トリメリット酸の製造プロセスに、鉍酸又はその塩を添加することに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

無水トリメリット酸（ＴＭＡ）は、可塑剤及び特殊なコーティングを含む種々の領域において有用な商業的な化学中間体である。

ＴＭＡは、一般的に、プソイドクメン（１，２，４－トリメチルベンゼン）のトリメリット酸（１，２，４－ベンゼントリカルボン酸）への酸化、その後の無水物を形成するための脱水により製造される。プソイドクメンのトリメリット酸への酸化は、金属触媒系を用いて行われる。

10

【 0 0 0 3 】

プソイドクメンの酸化及び無水物を形成するための脱水の後、得られた粗ＴＭＡを精製の分別塔に供給する。この蒸留工程において、粗ＴＭＡは、比較的低い沸点の分画と、揮発性ではない底部分画と、に分離される。低沸点分画は、塔頂部から精製ＴＭＡとして回収され、一方、底部分画は塔の底部に落下して、再沸器を通して塔に再循環して戻される。底部分画は、ＴＭＡ、及び（１）プソイドクメンの酸化に用いた触媒系からの多価性金属及び（２）芳香族ポリカルボン酸副産物を含む種々の不純物を含有する。これらの不純物は、再循環される際に、底部分画中に濃縮されているから、底部分画の幾らかの量を周期的又は連続的に底部パージ流を通して除去し、焼却すべき他の廃棄流と一緒にする。

20

【 0 0 0 4 】

蒸留工程中に遭遇する問題点は、底部分画が連続的に再循環されて、より揮発性のＴＭＡが除去されるにつれて、底部分画の粘性が増加することである。抑制しないと、粘性は、分別塔の汚損又は目詰まりが生じるポイントにまで達してしまう。より一般的には、底部分画の高い粘性により、底部パージ流及び／又は再沸器の汚損又は目詰まりを導く。このような汚損又は目詰まりは、（１）運転可能な状態に塔を浄化して戻す為に必要な時間及び費用及び（２）生産容量の損失ゆえに、大幅な経済的損失を意味する。この問題に対する一つの解決策は、粘性を減少させるために、底部分画中のＴＭＡのレベルを高く維持することである。不運なことに、底部分画中のＴＭＡのレベルを高く維持することは、収率損失を招く。すなわち、高レベルのＴＭＡが底部パージ流を介して分別塔から流出するので、代わりに、塔の頂部からのＴＭＡの回収が低下する。したがって、ＴＭＡ用の分別塔中に含まれている再循環底部分画の粘性を減少させ、こうして汚損／目詰まりを防止するために底部分画中に必要なＴＭＡの量を減少させ、最終的に塔の頂部から回収されるＴＭＡの量を増加させる方法を見出すことが望ましい。

30

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、底部分画の高い粘性により生じる分別塔の汚損／目詰まりを防止しながら、分別塔におけるＴＭＡ回収のレベルを増加させる問題を解決する。本発明は、この問題を、プロセスに鉍酸又はその塩を添加することによって、解決する。鉍酸又はその塩の添加が底部分画の粘性を減少させ、汚損／目詰まりを防止するのに必要な低レベルの底部分画中のＴＭＡが使用可能となることを開示する。

40

【 0 0 0 6 】

本発明は、如何なる特定の理論にも拘束されず、限定されるものではないが、底部分画の粘性は、粗ＴＭＡ中の不純物の存在及び相互作用に関連するものと考えられる。底部分画中の不純物は、金属触媒系に存在する多価性金属及びプソイドクメンのトリメリット酸への酸化に由来する有機副産物を含む。不純物として存在する多価性金属は、コバルト（II）、コバルト（III）、セリウム（III）、セリウム（IV）、マンガン（II）、マンガン（

50

III)、ジルコニウム(IV)を含む。有機不純物は、さらに、種々の芳香族ポリカルボン酸及びそれらの無水物をも含む。これらの芳香族ポリカルボン酸の例としては、トリメリト酸、1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸及び1, 2, 3, 5-テトラカルボン酸を挙げることができる。

【0007】

多価性金属並びにポリカルボン酸及びその無水物は、底部分画の粘性を増加させる重合性錯体を形成することは理論化されている。これらの重合性錯体の形成は、多価性金属が芳香族ポリカルボン酸及びその無水物と共に錯塩を形成し得ることに由来すると考えられる。芳香族ポリカルボン酸及びその無水物が塩形成に対する複数のサイトを提供するので、繰り返し単位 - (A - B)_n - (式中、A - Bは多価性金属(A)及びポリカルボン酸(B)により形成された塩である)を有する重合体構造が形成され则认为られる。さらに、高分子量で分枝が多い重合体が形成されるので、底部分画の粘性が高くなるとの仮説がたつ。

【0008】

鉱酸又はその塩は、多価性金属と共に、より低分子量及び/又はより少ない分枝の鉱酸の塩を形成することにより、このような重合体の形成に干渉すると考えられる。したがって、鉱酸の添加は、多価性金属と芳香族ポリカルボン酸が重合性錯体を形成することを妨害又は阻止することにより、底部分画の粘性を減少させると考えられる。

[発明の詳細な記述]

[TMAの製造]

TMAを製造する特定のプロセスに限定するものではないが、以下の典型的なTMA製造プロセスにより本発明はよりよく理解されるであろう。TMAの製造は、4つの工程(1)酸化、(2)結晶化及び濾過、(3)脱水、(4)蒸留を含むものとして記載することができる。

【0009】

第1の工程において、反応温度を維持するように圧力下で運転される酸化反応器内で、酢酸溶媒及び触媒溶液の存在下にて、プソイドクメンをトリメリト酸に酸化する。触媒溶液は、典型的には、酢酸コバルト、酢酸セリウム、酢酸マンガン、酢酸ジルコニウム、及び臭化水素を含む。圧縮空気を反応器内に計量して供給すると、プソイドクメンのトリメリト酸への空気酸化が生じる。発熱反応による熱は、沸騰する溶媒を凝縮し、これを過冷した凝縮体(subcooled condensate)として直接反応器に戻すことにより、取り除かれる。

【0010】

第2の工程、結晶化及び濾過において、総反応器留出物を減圧冷却サイクル中で結晶化させ、溶媒蒸気を除去し、トリメリト酸を結晶性固体として、可溶性酸化副産物、中間体及び多価性金属から分離させる。真空濾過により母液から粗トリメリト酸結晶を分離させ、新しい酢酸で洗浄して粗トリメリト酸湿潤ケーキを製造する。

【0011】

第3の工程、脱水において、トリメリト酸湿潤ケーキを無水トリメリト酸の熔融プールに滴下させて、溶媒を急に蒸発させて除き、結晶を脱水させて粗TMAを形成させる。

第4の工程、蒸留において、粗TMAを分別塔に供給する。TMA製造用の典型的な分別塔は、図1に示されており、粗TMAの供給流12は分別塔10に流入する。分別塔10において、供給流は、分別塔の頂部から流出する比較的低沸点の分画と、ライン16を通過して分別塔の基部から除去される余り揮発性でない底部分画と、に分離される。ライン14内の留出物は、オーバーヘッドと呼ばれることが多く、濃縮され回収された精製TMAを含有する。底部分画は、ライン16を通過して再沸器50に送られ、ここで底部分画は加熱されて分別塔10に戻される。底部分画は、TMAと、TMAを形成するためのプソイドクメンの酸化に用いられた触媒からの多価性金属を含む不純物と、を含有する。底部分画がライン16及び52を通して再沸器50に繰り返し再循環される際に、不純物の濃度が増加し、並びに粘性が汚損を引き起こす。底部分画の粘性を減少させて汚損を防止す

るために、技術者は、底部分画中に溶媒として多量のTMAを維持することに頼っている。

【0012】

TMA製造の特定の技術は、本願に参照として組み込まれる米国特許U.S. Patent No. 4,754,062、4,764,639、4,786,753、4,895,978及び4,992,579に見出すことができる。

〔鉍酸又はその塩の添加〕

本発明は、粘性を減少させるために、TMA製造プロセス及び/又はTMA蒸留プロセスに、鉍酸又はその塩を添加することに関する。鉍酸又はその塩が分別塔底部に存在するように、TMA製造プロセスの酸化工程の後の任意のポイントにて、鉍酸又はその塩を添加することができる。トリメリト酸ケーキの調製中に、多価性金属不純物が塩として結晶化することを防止するために、好ましくは、鉍酸又はその塩を結晶化及び濾過工程の後に添加する。

10

【0013】

適切な鉍酸の例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、臭化水素酸及びこれらの混合物を挙げることができる。適切なこれらの塩の例としては、対応するアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を挙げることができる。(1)比較的低い環境への影響、(2)強い酸化剤ではないこと、(3)高価でなく、水溶液として添加することができることから、リン酸又はこれらのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましい。好ましくは、リン酸又はリン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を添加して、リン酸と、結晶化及び濾過工程により製造されたトリメリト酸ケーキ中に存在する総多価性金属と、の所定モル比を達成する。このリン酸と多価性金属とのモル比は、好ましくは1:10~10:1であり、より好ましくは1:4~4:1であり、最も好ましくは1:3~1:1である。

20

【比較例】

【0014】

(1)金属酸化触媒及び酢酸溶媒の存在下でのブソイドクメンの酸化、(2)溶媒除去を伴う減圧冷却サイクル中での結晶化、(3)真空濾過による母液からの結晶の分離、(4)酸による結晶の洗浄により、トリメリト酸ケーキを得た。次いで、ケーキを脱水するために溶融無水トリメリト酸中に滴下して、粗無水トリメリト酸を得た。次いで、粗無水トリメリト酸を蒸留のために分別塔に供給した。分別塔の底部流の浄化量により、分別塔の底部におけるTMA含量及び平均残留時間を制御した。信頼できる運転(汚損及び目詰まりを避ける)に必要な低い粘性を維持するために、底部分画中に約80wt%のTMAを与えるように調節した。底部分画の粘度は、S21スピンドル付きのBrookfield RVDV-II+粘度計(Brookfieldから入手可能)を用いて、100rpmにて、約204(400°F)及び約232(450°F)で測定した。約204(400°F)での測定結果は、下記Table 1の第1欄に示す。約232(450°F)での測定結果は、下記Table 2の第1欄に示す。

30

【実施例1】

【0015】

(1)金属酸化触媒及び酢酸溶媒の存在下でのブソイドクメンの酸化、(2)溶媒除去を伴う減圧冷却サイクル中での結晶化、(3)真空蒸留による母液からの結晶の分離、(4)酢酸による結晶の洗浄により、トリメリト酸ケーキを得た。ケーキ中の多価性金属不純物の総量は、X線蛍光により決定した。次いで、リン酸と総多価性金属とのモル比1:2で、リン酸をケーキに添加した。次いで、ケーキを脱水のために、溶融無水トリメリト酸に滴下して、粗無水トリメリト酸を得た。次いで、粗無水トリメリト酸を蒸留のために、分別塔に供給した。分別塔底部のパージ速度は、底部分画中のTMA含量が80wt%、70wt%、65wt%及び60wt%となるように調整し、底部分画の粘度をモニターした。粘度は、S21スピンドル付きのBrookfield RVDV-II+粘度計(Brookfieldから入手可能)を用いて、100rpmにて、約204(400°F)及び約232(450°F)で測定した。約204(400°F)での測定結果は、下記Table 1の第2欄に示す。約232

40

50

(450°F)での測定結果は、下記Table 2の第2欄に示す。

【実施例2】

【0016】

(1)金属酸化触媒及び酢酸溶媒の存在下でのブソイドクメンの酸化、(2)溶媒除去を伴う減圧冷却サイクル中での結晶化、(3)真空蒸留による母液からの結晶の分離、(4)酢酸による結晶の洗浄により、トリメリット酸ケーキを得た。ケーキ中の多価性金属不純物の総量は、X線蛍光により決定した。次いで、リン酸と総多価性金属とのモル比1:1で、リン酸をケーキに添加した。次いで、ケーキを脱水のために、溶融無水トリメリット酸に滴下して、粗無水トリメリット酸を得た。次いで、粗無水トリメリット酸を蒸留のために、分別塔に供給した。分別塔底部のパージ速度を制御して、低い粘度を維持し、一方、底部分画中のTMA含量は60wt%に減少させた。底部分画の粘度は、S21スピンドル付きのBrookfield RVDV-II+粘度計(Brookfieldから入手可能)を用いて、100rpmにて、約204(400°F)及び約232(450°F)で測定した。約204(400°F)での測定結果は、下記Table 1の第3欄に示す。約232(450°F)での測定結果は、下記Table 2の第3欄に示す。

【0017】

【表1】

Table 1
約204℃(400°F)にて測定した粘度*

底部分画中のTMA wt%	H ₃ PO ₄ 添加 なし	H ₃ PO ₄ :金属のモル比 1:2	H ₃ PO ₄ :金属のモル比 1:1
80	~50cps	~50cps	**
70	**	~50cps	**
65	**	~80cps	**
60	**	~170cps	~40cps

* 粘度を2~5回測定し、平均して、最も近い10の位にした。

** データなし

【0018】

【表2】

Table 2
約232℃(450°F)にて測定した粘度*

底部分画中のTMA wt%	H ₃ PO ₄ 添加 なし	H ₃ PO ₄ :金属のモル比 1:2	H ₃ PO ₄ :金属のモル比 1:1
80	~40cps	~40cps	**
70	**	~40cps	**
65	**	~40cps	**
60	**	~60cps	~20cps

* 粘度を2~5回測定し、平均して、最も近い10の位にした。

** データなし

【0019】

上記Tableに示されるように、本発明により、粘度に不利な影響を与えずに、TMAを80wt%から60wt%に低下させることができる。これは、TMAの回収率の2%増を示す。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、典型的な分別塔の代表図である。

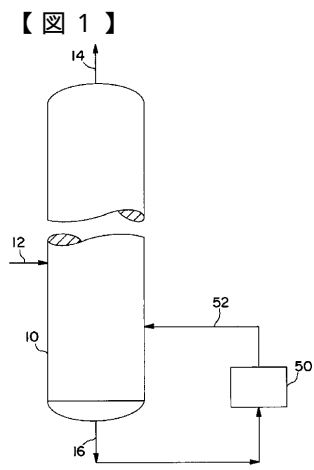


FIG. 1

フロントページの続き

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 サーフイス, スティーヴン・エイ

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 5 6 5 , ネイパーヴィル, ハースサイド・コート 1 2 5 4

(72)発明者 シャメル, ウェイン・ピー

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 5 6 5 , ネイパーヴィル, マーケット・アベニュー 1 5 1 3

(72)発明者 ヤング, デヴィッド・エイ

アメリカ合衆国アラバマ州 3 5 6 4 0 , ハートセル, ダンヴィル・ロード 7 4 4 5

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 2 9 4 1 3 (J P , A)

特公昭 4 7 - 0 3 5 4 2 1 (J P , B 1)

米国特許第 0 3 7 9 8 2 3 8 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 307/89

C07C51/265

C07C63/307