

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4508548号
(P4508548)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C 51/15	(2006.01)	C O 7 C	51/15
C O 7 C 65/03	(2006.01)	C O 7 C	65/03
C O 7 C 65/11	(2006.01)	C O 7 C	65/11

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-123805 (P2003-123805)	(73) 特許権者	000189659
(22) 出願日	平成15年4月28日(2003.4.28)		上野製薬株式会社
(65) 公開番号	特開2004-323475 (P2004-323475A)		大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
(43) 公開日	平成16年11月18日(2004.11.18)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成18年4月12日(2006.4.12)		弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100084146
			弁理士 山崎 宏
		(74) 代理人	100106518
			弁理士 松谷 道子
		(74) 代理人	100127638
			弁理士 志賀 美苗
		(74) 代理人	100138911
			弁理士 櫻井 陽子
		(72) 発明者	上野 隆三
			兵庫県西宮市南郷町10-27
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応槽の中心部に垂直に配設された攪拌軸に、反応槽の側壁および底部に沿って回転自在に設置されたアンカー翼を有し、かつ、アンカー翼の回転軌跡より反応槽の中心側に設置されている邪魔板を有する反応槽を使用し、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体の存在下に、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応させることを特徴とする、芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法。

【請求項2】

芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールまたは - ナフトールであり、アルカリ金属がナトリウムまたはカリウムである、請求項1記載の芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法

10

【請求項3】

芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩が、 - ナフトールナトリウムである請求項1記載の芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法。

【請求項4】

芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体が、軽油、灯油、白油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジフェニル、ジフェニルアルカン、アルキルジフェニル、トリフェニル、水素化トリフェニル、ジフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、iso-オクチルアルコールからなる群から選択される1種または2種以上の混合物である、請求項1記載の芳香族ヒドロキシカルボ

20

ン酸の製造方法。

【請求項5】

攪拌翼の先端周速度が2～8m/秒となる攪拌条件にて、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応させることを特徴とする、請求項1記載の芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素との反応による芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

芳香族ヒドロキシカルボン酸は、コルベ・シュミット反応として古くより知られる、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素との反応によって得られ、幅広い用途に用いられる重要な化成品である。

【0003】

例えば2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸は顔料、染料の中間体や、トナー用の電荷制御剤の原料に用いられる重要な化合物である。また、p-ヒドロキシ安息香酸は、高分子原料、化粧品および医薬品などの防腐剤の原料として、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸は高分子原料、液晶化合物中間体として広く使用されている有用な化合物である。

20

【0004】

芳香族ヒドロキシカルボン酸の製法であるコルベ・シュミット反応としては、十分に脱水された芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素との固気相での反応が古くから知られている。しかし、固気相による反応では、長い反応時間を必要とすること、高温での反応の熱的不均一性のために原料である芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の損失が多いこと、反応中の相変化のため反応を制御し難く、安定した収率を得ることが困難であるなどの問題があり、これを改良するために種々の提案がなされてきた。

【0005】

本発明者の一人は既に、固気相で行われていたコルベ・シュミット反応について、種々の媒体を用いた液状反応に関する検討を行い、現在工業的に実施されている改良技術などを提案している。

30

【0006】

例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸の製法に関して、軽油または灯油、 α -ナフトールナトリウムおよび β -ナフトールからなる液状混合物と二酸化炭素とを反応させる方法を発明している(特許文献1)。この方法は、連続化が可能であり、不純物の含有量が少なく、品質のパラツキの極めて少ない2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸を提供することが出来る。さらに2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸の製法(特許文献2)、p-ヒドロキシ安息香酸の製法(特許文献3)に関する改良技術をそれぞれ提案している。

【0007】

しかし、上記のように種々の改良が加えられたコルベシュミット反応についても、依然として反応効率が悪く、また、副反応による原料損失が生じるという問題があった。

40

【0008】

【特許文献1】

特公昭56-53296号公報

【特許文献2】

特公平7-45431号公報

【特許文献3】

特公昭45-9529号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

50

上記問題に鑑み、本発明の目的は、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体の存在下に、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応させる、芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法において、効率的に反応を進行させることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが芳香族ヒドロキシカルボン酸の工業的製法の改良に関して鋭意検討した結果、従来技術における問題が、反応液の粘度の変化に起因するものであることを見出した。即ち、コルベシュミット反応において、反応開始時には流動性の高い、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩のスラリーや溶解液であったものが、反応の進行と共に反応系中
10
で芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩の微細結晶が増加するため、反応後期には高粘度のペースト状となる。このような粘度の変化によって、反応効率が低下し、また、熱的不均一が生じるために副反応による原料損失が発生していたものと考えられる。そこで、反応工程を通じて、反応液の粘度によらず効率的に攪拌することのできる特定の攪拌装置を用いることによって、反応効率が改良されると共に、副反応が抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち本発明は、反応槽の中心部に垂直に配設された攪拌軸に、反応槽の側壁および底部に沿って回転自在に設置された攪拌翼を有する反応槽を使用し、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体の存在下に、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応せさせることを特徴とする、芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法に関する。
20

【0012】

本発明で使用する反応槽は、攪拌軸および攪拌翼を備えたものであり、図1に示すように以下の特徴を有するものである。

(1) 反応槽1の断面は円形であり、攪拌軸2はその中心に垂直に配設される。

(2) 攪拌翼3は、反応槽1の側壁4および底部5に沿って、回転自在に攪拌軸に設置される。

攪拌翼としてはアンカー翼が好適に採用される。

【0013】

攪拌翼3の下部には反応槽1の底部5に沿う形状の後退翼付パドル翼7を有していてもよく、また攪拌翼3の上部には、パドル翼、ヘリカルリボン翼などを有していてもよい。

本発明において使用する反応槽はさらに邪魔板6を有していてもよい。この場合、邪魔板6は、攪拌翼3の回転軌跡より反応槽の中心側に設置されるのが好ましい。

邪魔板は、反応槽の側壁に取り付けられてもよく、反応槽上部より取り付けられてもよい。

【0014】

本発明において使用する反応槽、攪拌軸、攪拌翼および邪魔板の材質に関しては、反応条件において、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩に対する耐食性を有するものであれば特に限定されず、例えば、SUS316Lなどが好適に用いられる。
40

このような攪拌翼と邪魔板を備えた攪拌装置としては、日本化学機械製造株式会社製NXミキサーが好適に使用される。

【0015】

本発明で使用する反応槽は、上記の他に、炭酸ガス導入管、温度計支持管、圧力計、および排気管などを有していてもよい。

【0016】

このような攪拌機構を備えた反応槽を使用し、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体の存在下に、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応させることによって、反応初期の低粘度状態から、反応後期の高粘度状態に到るまで効率的に攪拌することが可能となり、副反応による原料損失の低下や、反応収
50

率を向上させることが可能となる。

【0017】

本発明の方法における芳香族ヒドロキシ化合物は、好ましくはフェノールまたは - ナフトールであり、アルカリ金属は、好ましくはナトリウムまたはカリウムである。また、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の好適な例としては、 - ナフトールナトリウムが挙げられる。

【0018】

本発明で使用される芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない反応媒体としては軽油、灯油、白油、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジフェニル、ジフェニルアルカン、アルキルジフェニル、トリフェニル、水素化トリフェニル、ジフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、iso-オクチルアルコールなどの高沸点高級アルコールなど、およびこれらの混合物、などが挙げられる。特に好ましくは軽油または水素化トリフェニルが用いられる。

10

【0019】

本発明の芳香族ヒドロキシカルボン酸の製造方法において、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を実質的に溶解しない媒体の存在下に、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素とを反応せさせる方法であれば特に限定されず、従来知られたコルベシュミット反応に関する方法を用いたものであれば良い。好適に用いられる方法として、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の脱水工程や二酸化炭素との反応工程を、芳香族ヒドロキシ化合物の共存下に行う方法、この方法により添加された芳香族ヒドロキシ化合物や反応により副生した芳香族ヒドロキシ化合物および水を、反応中に気体状態で二酸化炭素と共に系外に除去する方法などが挙げられる。

20

【0020】

本発明の製法において、反応原料として使用される、脱水された芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の調製方法については特に限定されない。例えば、反応槽と別途設けられた脱水槽にて、アルカリ金属水酸化物などのアルカリ金属化合物と芳香族ヒドロキシ化合物から調製された芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応に用いる媒体中で加熱することにより脱水を行えばよい。また、本発明で使用する反応槽により、同様に脱水された芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を調製しても良い。

【0021】

このようにして得られた、脱水された芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩は、次いで二酸化炭素との反応に供される。

30

【0022】

芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩と二酸化炭素との反応時の温度は、200 ~ 350 が好ましく250 ~ 300 が特に好ましい。反応温度が200 より低ければ、反応収率が低い、もしくは良好な収率を得る為に長時間を要するなどの問題がある。反応温度が350 より高ければ、生成物である芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩の熱分解による収率の低下、副反応に起因する原料損失によって生成する樹脂状物(タール)の増加や、製品の色調、純度などの品質に問題を生じる。

反応時の二酸化炭素圧力は0.05 ~ 2 MPa (G) が好ましく、0.2 ~ 1 MPa (G) が特に好ましい。

40

【0023】

攪拌条件については、攪拌翼直径(m) × 円周率 × 攪拌回転数(rpm) ÷ 60の式により算出される、攪拌翼の先端周速度が2 ~ 8 m / 秒となる攪拌回転数で行うのが好ましい。先端周速度が2 m / 秒より遅いと、十分に攪拌されず、良好な収率が得られない。先端周速度が8 m / 秒より速ければ、反応液を反応層上部へ跳ね上げてしまう問題や、攪拌動力費に無駄を生じる。

【0024】

反応時間については、反応条件、使用する芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の種類により異なるが、通常0.5 ~ 10時間、好ましくは1 ~ 7時間で行われる。

50

【 0 0 2 5 】

反応終了後の反応槽内容物は、冷却後水を添加して攪拌し溶解される。あるいは、ポンプなどを利用し、別途設けられた加水溶解槽に移送した後に攪拌して溶解してもよい。

【 0 0 2 6 】

得られた溶解液は、芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩や、副生、添加などにより生じた芳香族ヒドロキシ化合物が析出しない様、80～100 に保温された状態で、主に反応媒体からなる有機層と、芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルカリ金属塩を含む水層に分液される。

【 0 0 2 7 】

得られた水層は、鉍酸などによりpH 6.5～8に調節された後、未反応の芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の中和により遊離する芳香族ヒドロキシ化合物を疎水性有機溶媒を用いて抽出される。抽出に用いる疎水性有機溶媒としては、トルエン、キシレン、ニトロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、n-ブタノール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールなどのアルコール系、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテルなどのエーテル系、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒などが好適に用いられる。

10

【 0 0 2 8 】

反応媒体層中および、疎水性有機溶媒中に抽出された、芳香族ヒドロキシ化合物はアルカリ金属水酸化物の水溶液などにより、芳香族ヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩として抽出され、脱水工程に戻し再び反応に供することが出来る。

20

【 0 0 2 9 】

遊離の芳香族ヒドロキシ化合物を抽出された水層は、所望により、活性炭などの吸着剤により着色性のタール様の物質などを除去した後に酸析される。酸析に用いる酸は特に限定されないが、鉍酸、例えば、塩酸、フッ化水素酸のような二元酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸のようなオキソ酸によりpH 1～3に調節される。

【 0 0 3 0 】

酸析により得られた、芳香族ヒドロキシカルボン酸の懸濁液は、遠心分離、フィルタプレスなどの常法により母液から分離され、所望により洗浄や再結晶などの精製工程を経た後に、乾燥され製品とされる。

このようにして得られた芳香族ヒドロキシカルボン酸は顔料、染料の中間体や高分子原料など、種々の用途に好適に利用される。

30

【 0 0 3 1 】

【実施例】

実施例 1

図 1 に示す、容量 50 L の反応容器に、48%水酸化ナトリウムと、 α -ナフトールを入れ、窒素雰囲気下にて50% α -ナフトールナトリウム水溶液 24.9 kg (75 mol) を調製した。

この水溶液に軽油を添加し、窒素気流下にて260 まで昇温し、脱水を行った。この間、水と共に軽油の低沸点留分が系外に留出するので、留出軽油量の計量を行い、最終的に反応槽内の軽油量が17.4 kgとなるように軽油を添加し調節した。

40

得られた無水 α -ナフトールナトリウムの軽油懸濁液を280 に昇温した後に、 α -ナフトール 5.4 kg (37.5 mol) を添加した。

【 0 0 3 2 】

ついで、炭酸ガス圧力 6.0 kg/cm² (G) に加圧し翼先端周速度 2.7 m/秒 (攪拌回転数 140 rpm、攪拌翼径 370 mm) の条件で、1.8 時間、290 に保持し反応を行った。

反応終了後、内容物を 200 L の水を張り込んだ溶解槽に移送し、窒素雰囲気下で 90 に保持し溶解した。ついで、反応槽に 50 L の水を入れて 90 に保持して洗浄し、洗浄液を溶解槽へ移送した。

反応溶解液と、反応槽の洗浄液を合わせた溶解液を 90 に保持、静置した後に、水層と

50

軽油層に分液した。

【0033】

得られた、各層の組成を、高速液体クロマトグラフィーにより分析し、原料および生成物の回収量を測定した。その結果を表1に示す。分析結果より、 β -ナフトールナトリウム基準の、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸の収率は41.2%であり、不明生成物への転化率は8.3%であった。

【0034】

比較例1

図2に示す容量50Lの反応槽を用い、翼先端周速度4.7m/秒(攪拌回転数500rpm、攪拌翼径180mm)で反応を行うこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。水層および軽油層の組成を、高速液体クロマトグラフィーにより分析し、原料および生成物の回収量を測定した。その結果を表1に示す。分析結果より、 β -ナフトールナトリウム基準の、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸の収率は37.7%であり、 β -ナフトールナトリウムの不明生成物への転化率は28.1%であった。

【0035】

【表1】

	上段：収率 mol% (β -ナフトールナトリウム基準)				
	下段：生成量(回収量) mol				
	A	B	C	D	E
実施例1	41.2	0.14	0.03	—	8.3
	30.9	0.11	0.02	75.2	6.2
比較例1	37.7	0.21	0.05	—	28.1
	28.3	0.16	0.04	66.7	21.1

A：2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸

B：2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸

C：2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸

D： β -ナフトール、および β -ナフトールナトリウム

E：不明生成物(仕込み β -ナフトールナトリウムおよび、添加 β -ナフトールからA、B、CおよびDの総量を差し引いたもの)

【0036】

このように、本発明の方法により、反応液を十分に攪拌することによって、反応収率が向上し、副反応による原料の損失が抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において使用した、本発明に使用する攪拌機構を備える反応槽の模式図である。

【図2】比較例1において使用した、パドル翼による攪拌機構を備える反応槽の模式図である。

【符号の説明】

1 反応槽

2 攪拌軸

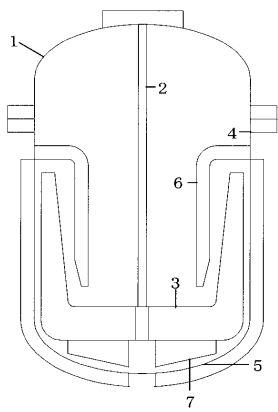
3 攪拌翼

4 反応槽側壁

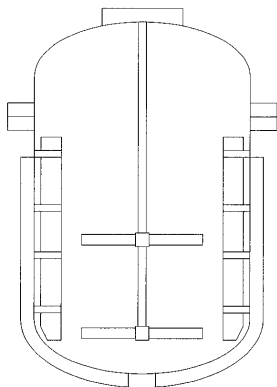
5 反応槽底部

- 6 邪魔板
- 7 後退翼付パドル翼

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 北山 雅也
兵庫県宝塚市山本東3 - 1 1 - 1 4
- (72)発明者 泉地 信孝
兵庫県芦屋市宮川町3 - 1 1
- (72)発明者 谷川 勝則
兵庫県西宮市高塚町7 - 1 4
- (72)発明者 橘高 正治
兵庫県宝塚市平井2 - 1 4 - 3 2
- (72)発明者 大塚 良一
兵庫県西宮市甲陽園日神山町2 6 - 4 6

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 特公昭5 1 - 0 2 3 4 9 4 (J P , B 1)
工業反応装置 - 選定・設計・実例 - , 日本, 株式会社 培風館, 1 9 8 4 年 2 月 2 5 日, 初版
, 2 0 6 - 2 0 8 頁

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 51/15

C07C 65/03

C07C 65/11