(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4433440号
(P4433440)
(45)発行日　平成22年3月17日(2010.3.17)　(24)登録日　平成22年1月8日(2010.1.8)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 29/86 (2006.01)　C07C 29/86
C07C 31/22 (2006.01)　C07C 31/22

請求項の数 15　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2000-516930(P2000-516930)
(86)(22)出願日　平成10年9月29日(1998.9.29)
(65)公表番号　特表2001-520209(P2001-520209A)
(43)公表日　平成13年10月30日(2001.10.30)
(86)国際出願番号　PCT/US1998/020353
(87)国際公開番号　WO1999/020586
(87)国際公開日　平成11年4月29日(1999.4.29)
審査請求日　平成17年9月22日(2005.9.22)
(31)優先権主張番号　08/951,607
(32)優先日　平成9年10月16日(1997.10.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　507293631
オクシア・ビショップ・エルエルシー
アメリカ合衆国テキサス州７５２３４－９９９８，ダラス，ウエスト・エルビージェイ・フリーウェイ　１６０３
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(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】低色トリメチロールプロパン製造のためのプロセス改良

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

反応色の低いトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を得るための方法であって、該方法は、ジエチルエーテル、メチルｔ－ブチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチルｔ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソブタノール、及び、エチレングリコールまたはプロピレングリコールとＣ$_1$～Ｃ$_4$酸とのエステルよりなる群から選択される有機溶媒並びに水の中におけるトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）の加熱１相溶液から粗製トリメチロールプロパンを回収することを含み、前記溶液を冷却して水相を含む少なくとも２相に分離させ、そして前記水相からトリメチロールプロパンを回収することを特徴とする方法。

【請求項２】

回収したＴＭＰが５ガードナー単位以下の酸洗浄色をもつ、請求項１記載の方法。

【請求項３】

得られた回収ＴＭＰが３ガードナー単位以下の酸洗浄色および７０ＡＰＨＡ以下の無水フタル酸色をもつ、請求項２記載の方法。

【請求項４】

回収ＴＭＰが１ガードナー単位以下の酸洗浄色および５０ＡＰＨＡ以下の無水フタル酸色をもつ、請求項３記載の方法。

【請求項５】

回収ＴＭＰが５ガードナー単位未満の無水フタル酸色および１００ＡＰＨＡ未満の自然

色をもつ、請求項１記載の方法。
【請求項６】
有機溶媒が酢酸エチル、ジエチルエーテル、又はメチルｔ－ブチルエーテルである、請求項１記載の方法。
【請求項７】
溶媒が酢酸エチルである、請求項６記載の方法。
【請求項８】
ＴＭＰを水相から単離する、請求項１記載の方法。
【請求項９】
高温のＴＭＰ／有機／水相を７７～１２２°Ｆ（２５～５０℃）に冷却して分離する、請求項１記載の方法。
【請求項１０】
前記１相溶液が分離した後、確実に相分離するのに十分な量の水を有機相に添加する、請求項１記載の方法。
【請求項１１】
１～４重量％の水を有機相に添加する、請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
ＴＭＰ／有機／水混合物を相分離させるために１段階抽出器を使用する、請求項１記載の方法。
【請求項１３】
ＴＭＰ／有機／水混合物を相分離させるために多段階抽出器を使用する、請求項１記載の方法。
【請求項１４】
ＴＭＰ／有機／水混合物を相分離させるために、少なくとも１つの１段階抽出器および少なくとも１つの多段階抽出器を使用する、請求項１記載の方法。
【請求項１５】
多段階抽出器に進入する前に有機溶媒の一部を分離する、請求項１４記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の分野
本発明は、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）の製造、より詳細には低色（ｌｏｗ　ｃｏｌｏｒ）の粗製ＴＭＰを得ることに関する。
【０００２】
背景の背景
本発明は、反応色の低い（ｌｏｗ　ｒｅａｃｔｅｄ　ｃｏｌｏｒ）（本明細書中では互換性をもって“低色”という）粗製トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）を得るための方法に関する。
【０００３】
トリメチロールプロパンは、ｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを強水酸化アルカリ、たとえば苛性アルカリ溶液の存在下で縮合反応および交差カニッツァーロ反応させることにより製造される。反応溶液からのＴＭＰの分離は、生成物をこの水溶液とＴＭＰに対する有機溶媒、たとえば酢酸エチル、イソブタノール、酢酸ブチルなどとの間で分配することにより行うことができる。次いで有機相からたとえば蒸留によりＴＭＰを分離する。有機相からＴＭＰを分離し、さらにＴＭＰから苛性アルカリを分離するための他の方法は、第２溶媒、すなわちＴＭＰがそれに不溶性である溶媒を、水相の分離には十分であるが、ＴＭＰが分離するには不十分な量で添加し、水層を分離し、次いで第１溶媒を蒸留により除去するものである。一般に第２溶媒は非極性溶媒、たとえばキシレンである。このＴＭＰ／第２有機溶媒混合物を沈静させ、分離したＴＭＰをデカンテーションにより分離する。パーマーらの米国特許第３，９５６，４０６号参照。これらの方法では、一般に約５～１０ガードナー単位（Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｕｎｉｔ，ＧＵ）の酸洗浄色（ａｃｉｄ　ｗ

ａｓｈ　ｃｏｌｏｒ）または約１００～３００ＡＰＨＡの無水フタル酸色（ｐｈｔｈａｌｉｃ　ａｎｈｙｄｒｉｄｅ　ｃｏｌｏｒ）をもつ生成物が得られる。従来、当技術分野では、ＴＭＰ製造反応中に生成した呈色不純物を抽出、浸出またはさらに精製することにより、反応色の低いＴＭＰを得ていた。

【０００４】

シェンは米国特許第５，６０３，８３５号に、ＴＭＰ製造反応中に生成した呈色不純物を抽出する方法を開示している。この方法は、精製した最終ＴＭＰを、その呈色体は可溶性であるが、ＴＭＰは可溶性でない有機溶媒で抽出することよりなる。この抽出の結果、３ガードナー単位以下の酸洗浄色をもつＴＭＰ生成物が約８５％以上の収率で得られると報告されている。この可溶性生成物の無水フタル酸色は約１００ＡＰＨＡ未満であることも報告されている。

【０００５】

低色ＴＭＰは高純度ＴＭＰと同様ではない。ＴＭＰの酸洗浄色は、ＴＭＰを有機溶媒で抽出し、次いで抽出液を硫酸で洗浄し、その反応色を比色計で監視してガードナー単位（ＧＵ）値を求めることにより測定される。ＴＭＰ試料の純度は一般に（再）結晶化法などによって高められる。再結晶ではホルムアルデヒドとブチルアルデヒドの反応により生成した塩類を除去することはできるが、ＴＭＰ生成物中にみられる呈色不純物は必ずしも除去できない。パーマー（米国特許第３，９５６，４０６号）はＴＭＰの試料純度を高めることを目標とし、一方シェン（米国特許第５，６０３，８３５号）はＴＭＰの色の向上を目標とした。米国特許第３，９５６，４０６号と米国特許第５，６０３，８３５号は共に、目的ＴＭＰを得るための抽出型方法によるものである。

【０００６】

他の方法で、約５～６ガードナー単位の酸洗浄色をもつ生成物が得られた。しかし多くの用途にとって、可能な限り低い酸洗浄色（または他の色分析）をもつＴＭＰ生成物を得ること、かつこの低い色を経済的にみて効率的方法で得ることが望ましい。したがって当技術分野では、低色ＴＭＰを得る方法が常に探索されている。

【０００７】

発明の概要

約５ＧＵ未満、好ましくは約３ＧＵ未満の酸洗浄色をもつ低色ＴＭＰを少なくとも３０％の収率で得る方法を開示する。ＴＭＰは一般に、ｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドをアルカリ溶液中で縮合させることにより製造される。次いで混合物を抽出器に装入する。高濃度の低色粗製ＴＭＰが抽出相中に存在し、高温の溶媒／水／ＴＭＰ流を抽出器から取り出し、水を追加して、または追加せずに混合物を冷却し、そして相分離させることにより、これを得ることができるのが見出された。相を分離すると、一般に５未満の酸洗浄色をもつＴＭＰが水相から回収される。有機相からの追加ＴＭＰまたは低色ＴＭＰの回収は任意である。本発明方法により得られるＴＭＰはまた、一般に約１００ＡＰＨＡ未満、最も多くの場合０．１～５０ＡＰＨＡの無水フタル酸色をもつ。従来法と異なり、本発明方法は低色の、固体でない最終生成物ＴＭＰを得て、これを次いで常法によりさらに抽出、浸出または精製するものである。粗製ＴＭＰとは、本発明により処理した後（すなわち抽出および蒸留の後）に得られるＴＭＰを意味する。

【０００８】

発明の詳細な説明

本発明によれば、約５ＧＵ以下（最も一般的には３ＧＵ未満）の酸洗浄色および自然色ならびに１００ＡＰＨＡ未満（最も一般的には０～５０ＡＰＨＡ）の無水フタル酸色をもつＴＭＰを得るための方法が提供される。本方法は、有機溶媒および水の中におけるＴＭＰの１相溶液から、溶液を少なくとも２つの別個の相に分離させ、そして有機相または水相からトリメチロールプロパンを回収することにより、トリメチロールプロパンを回収することを含む。

【０００９】

ＴＭＰは一般にｎ－ブチルアルデヒドとホルムアルデヒドを強塩基、たとえば水酸化ナト

リウムの存在下で反応させることにより製造される。ギ酸塩（水酸化ナトリウムを用いた場合はギ酸ナトリウム）がＴＭＰとの同時生成物として生成する。過剰の塩基を中和した後、ギ酸および中和した塩基を含有する水溶液から、一般に溶媒抽出法により、たとえば酢酸エチル、イソブタノール、酢酸ブチルなどの溶媒を用いてＴＭＰを回収できる。次いでたとえば蒸留により、有機溶媒相からＴＭＰを分離する。

【００１０】

この溶媒抽出相が高濃度の低色ＴＭＰを含有し、これを容易に単離および再び相分離し、両相をさらに処理できることが、今回見出された。約１５０°Ｆ（６６℃）より高い操作温度ではＴＭＰが抽出器カラム内で有機溶媒と水を含む１相中に存在することを見出した。さらに、より低い温度で有機抽出器流から水相を分離することによって低色ＴＭＰが得られることを見出した。混合物を冷却して、相分離させる。次いで低色ＴＭＰを水相から単離することができる。

【００１１】

この有機／水ＴＭＰ流に水を添加すると水相の体積が増加し、反応色の低いＴＭＰの回収可能な量が増加することが見出された。

【００１２】

約１５０°Ｆ（６６℃）より高い温度では、ＴＭＰ含有流は有機溶媒および存在する他の成分を含む１相である。一般にＴＭＰは抽出器内でプロセス温度約３２～２１２°Ｆ（０～１００℃）、最も好ましくは、約７７～１２２°Ｆ（２５～５０℃）に冷却され、溶媒混合物から分離される。抽出器内の有機溶媒には、ジエチルエーテル、メチルｔ－ブチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチルｔ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ＤＩＧＬＹＭＥ）、酢酸エチル、イソブタノール、酢酸ブチル、およびエチレングリコールまたはプロピレングリコールとC_1～C_4酸とのエステルなどの化合物が含まれる。好ましい溶媒には、ジエチルエーテル、メチルｔ－ブチルエーテルおよび酢酸エチルが含まれ、最も好ましいものはメチルｔ－ブチルエーテルおよび酢酸エチルである。一般に、相分離を高め、水相の体積を増加させるのに十分な量の水を、ＴＭＰ含有流に添加する。これは一般に全体積に対し約１～４％の水を添加すると起きる。

【００１３】

抽出流は、無溶媒基準で主に約７７％の体積のＴＭＰを含み、痕跡量のＥＰＤＯ、ＭＣＦ、ＮＰＧ、ＢＭＬＦ、ＤＴＭＰ、ＭＥＬＦ、水、および約３％の未同定物を含む。

略号：

ＥＰＤＯ－２－エチル－１，３－プロパンジオール

ＭＣＦ－ＴＭＰの単環式ホルマール

ＮＰＧ－ネオペンチルグリコール

ＢＭＬＦ－ＴＭＰのビス（モノ線状）ホルマール

ＤＴＭＰ－ジトリメチロールプロパン

ＭＥＬＦ－ＴＭＰのメチル（モノ線状）ホルマール

抽出後、高温のＴＭＰ流を冷却し、所望により水を添加する。次いで有機相は回収システム内を進み、水相は仕上げシステム内を進む。ＴＭＰを水相から常法により回収する。

【００１４】

ＴＭＰを水相から回収する態様では、ＴＭＰ、ギ酸ナトリウム、水および不純物を含有するデカントした水性流が４段階サイクルを経る。カラム１は水－有機溶媒ストリッパーカラムを用いるものであり、ここでは流れを大気圧下でオーバーヘッド温度約１４０～１５８°Ｆ（６０～７０℃）、底部温度約２４８～２６６°Ｆ（１８５～１９５℃）において、カラムの頂部に供給することが好ましい。

【００１５】

この第１カラム（溶媒ストリッパーカラム）の残留物流を、真空フラッシャーカラムまたはカラム２と表示する第２カラムへ向ける。カラム２については、約６ｍｍＨｇの圧力、ならびに予熱器温度約１５８～１７６°Ｆ（７０～８０℃）、オーバーヘッド温度約３６５～３８３°Ｆ（１８５～１９５℃）、および底部温度約４０１～４１９°Ｆ（２０５～

２１５℃）で、カラムの頂部に流れを供給することが好ましい。この第２カラムは一般に、プロセスから重質最終成分（たとえばＤＴＭＰ、ＢＭＬＦ）を分離するためのものである。

【００１６】

ＴＭＰ流（約９０％のＴＭＰ）がオーバーヘッド流としてカラム２から排出され、カラム３のほぼ中間に進入する。これはＴＭＰをさらに濃縮し、存在する残留重質最終不純物を除去するためのものである。一般に約１ｍｍＨｇの真空圧、カラムのオーバーヘッド温度約２８４～３２０°Ｆ（１４０～１６０℃）、および底部温度約４０１～４１９°Ｆ（２０５～２１５℃）で、生成物をオーバーヘッドとして取り出す。重質最終成分を残留物としてカラム３から取り出し、オーバーヘッドは主にＴＭＰを含有し、その後の処理に用いられる。

【００１７】

ＴＭＰ流（約９４％のＴＭＰ）はカラム４、すなわち最終処理および残留不純物除去のための軽質最終成分除去（仕上げ）カラムに進入する。最終の低色ＴＭＰをカラム４から残留物流として採集し、軽質最終不純物（これにはＭＣＦ、ＥＰＤＯ、ＮＰＧが含まれる）をオーバーヘッド流として取り出す。一般に、約１ｍｍＨｇの真空圧、カラムのオーバーヘッド温度約２８４～３２０°Ｆ（１４０～１６０℃）、および底部温度約４０１～４１９°Ｆ（２０５～２１５℃）で、ＴＭＰを残留物流として取り出す。

【００１８】

本発明方法によれば、約９９％ＴＭＰが抽出流の水相から回収された。この最終ＴＭＰ生成物の色は、５ＧＵ未満、一般に３ＧＵ未満であると測定された。

【００１９】

別態様においては、抽出流の有機相を本発明の記載に従って処理することができる。約９８％ＴＭＰが抽出流の有機相から回収された。粗製低色ＴＭＰの回収率は、水の追加により、および／または抽出器流もしくは有機相の温度をさらに低下させることにより、高めることができる。

【００２０】

前記方法に基づく色試験の結果は下記のとおりである：

【００２１】

【表１】

表　Ｉ

色試験の結果

	水相 TMP	有機相 TMP#1	有機相 TMP#2	CA TMP
AW 色	1.5	6.4	6.3	6-10
NH (Pt/Co)	2.2	3.4	4.7	<5
PA (AHPA)	0	163	70	50-200
PA (w/o 窒素吹付け	1	1	1	1

【００２２】

市販（ＣＡ）ＴＭＰは、得られた最終ＴＭＰの抽出、浸出またはさらに精製を伴う従来の商業的方法で最終生成物として得られたＴＭＰである

上記で用いた単位：ＡＷ色＝ＧＵ；ＰＡ（ｗ／ｏ　窒素吹付け）＝ＧＵ

略号：Ａｑ＝水性；有機＝酢酸エチル有機相；ＡＷ＝酸洗浄；ＮＣ＝自然色；ＰＡ＝無水フタル酸色；ＣＡ＝市販

ガードナー単位とＡＰＨＡ単位の対応を表ＩＩに示す。

【００２３】
【表２】

表　ＩＩ

酸洗浄試験 ガードナー単位	無水フタル酸反応色 試験（ＡＰＨＡ）
0 - 1	0 - 40
4 - 5	70 - 100
6 - 7	170 - 200
8 - 10	200 - 300

【００２４】
抽出は未使用または再循環プラント溶媒を用いて実施できる。本発明にはバッチ抽出または連続抽出のいずれも有利に採用できるが、本発明方法は好ましくは内部循環流を用いる連続抽出により実施される。
【００２５】
低色ＴＭＰの回収に影響を与える変数には、温度、水分、溶媒量、接触時間、および段階数が含まれる。たとえば、回収率は温度の低下または水添加の増加に伴って高まる。
【００２６】
本発明方法の連続１回処理抽出（ｏｎｃｅ－ｔｈｒｏｕｇｈｐｕｔ　ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ）は、約３２°Ｆ（０℃）～約２１２°Ｆ（１００℃）、好ましくは、約７７°Ｆ（２５℃）～約１２２°Ｆ（５０℃）において実施できる。低色ＴＭＰを、水相から最高約１００％、好ましくは約３０～約５０％の収率で回収できる。
【００２７】
この方法では、抽出流を有機相および水相中へ１段階相分離操作することにより、ＴＭＰ生成物の一部を反応色の低いＴＭＰとして回収することを記載する。さらに温度低下および／または水の追加により反応色の低いＴＭＰの回収体積を増加させるための任意操作については、先に述べた。さらに、１相操作を多段階相分離操作に拡張すると、回収率が有意に高まるであろう。多段階抽出器内で抽出器流を向流抽出すると、反応色の低いＴＭＰの回収体積が有意に増加するであろう。向流抽出器は、９０％以上のＴＭＰが反応色の低い生成物として回収されるように設計できる。多段階抽出法の態様では、第１抽出器で冷却した後、有機相を第２抽出器へ前進させる。その際、第２抽出器は多段階向流抽出器である。この有機相を水と接触させ、これにより低色ＴＭＰをさらに抽出する。所望により、たとえば蒸発により若干の溶媒を分離して、多段階抽出への有機相供給率を低下させることができる。
【００２８】
酸洗浄（ＡＷ）色は、硫酸洗浄色試験によるものである。この試験では、呈色種をトルエンでＴＭＰから抽出し、このトルエンを硫酸と反応させる。生じる色を比色計によりガードナー単位で測定する。
【００２９】
無水フタル酸（ＰＡ）色は、高温で無水フタル酸とＴＭＰを反応させることにより測定される。得られたポリマーは発色し、これを比色計によりＡＰＨＡ単位またはガードナー単位で測定する。
【００３０】
ＴＭＰの自然色（ＮＣ）は、ＴＭＰの目視色である。一般にそれは水中の１０重量％ＴＭＰ溶液であり、ＡＰＨＡ単位で報告される。

色試験
ＴＭＰの酸洗浄色は、硫酸洗浄色試験により測定される。この試験では、溶融ＴＭＰをトルエンまたはシクロヘキサンで抽出し、次いで抽出液を硫酸で洗浄する。反応色を比色計によりガードナー単位で監視する。
【００３１】
ａ．色試験の標準品
色試験を実施するには、ハンターズ・ラボ３刺激比色計（Ｈｕｎｔｅｒ‘ｓ　Ｌａｂ　Ｔｒｉｓｔｉｍｕｌｕｓ　Ｃｏｌｏｒｉｍｅｔｅｒ）（カラークエスト（ＣｏｌｏｒＱｕｅｓｔ）＃Ｃ４１８８）およびソフトウェア（＃ＣＭＲ－８８４）を用いる。ＡＳＴＭ標準液を、ＡＳＴＭ法Ｄ　１５４４－８０に従う検量に用いる；
ｂ．セルのサイズ
色はセルのサイズに依存することが示されている。色分析に１０ｍｍのセルを用いた；
ｃ．振とう
色はトルエン抽出液を酸と共に振とうする強さに依存する。相を確実に十分に混合するには、激しい振とうが必要である；
１．２０ｇのＴＭＰ（精度０．１ｇ、結晶または溶融）を２００ｍｌの風袋秤量済みビーカーに添加する。８０ｇの試薬用トルエン（酸洗浄色、約１ガードナー単位）を添加する；
２．溶液を急速撹拌しながら６０℃に５分間加熱する。磁気撹拌棒を用いる。６０℃においてＴＭＰがすべて溶融した時点で計時を開始する；
３．７５ｍｌ（＋／－１ｍｌ）のトルエン層を２５０ｍｌの分液漏斗に装入する（デカントまたはピペット）。２５ｍｌ（＋／－１ｍｌ）の濃硫酸をメスシリンダーで分液漏斗に添加する。分液漏斗を３０秒間激しく振とうして、異なる相を確実に十分に混合する。４分間、溶液を相分離させる。溶液は約４５＋／－２℃の温度を示すべきである。酸層（底）をデカントする；
４．１０ｍｍ*のセルを満たすのに十分な量の酸層を添加する。ハンター・ラボ３刺激比色計で色を記録する。特別なプログラム（カラークエスト＃Ｃ４１８８）を用いて、データを最も近似する数値のガードナー単位で記録する。このソフトウェアはスペクトル透過率データからの色度座標をガードナー単位に換算する。比色計は、ＡＳＴＭ標準溶液（たとえばK_2PtCl_6）およびカラーディスクを用いて検量される；
* 比色計の代わりにガードナー管およびコンパレーターを使用できる。
ＰＡ色試験
この試験法は、試料を無水フタル酸により反応温度２００℃で反応時間３０分間処理した際に発現する色の強度を測定する方法を記載する。
装置
１．ガードナー／ヘリッジ・バーニッシュ（Ｈｅｌｌｉｇｅ　Ｖａｒｎｉｓｈ）カラーコンパレーター
２．１０ｍｍ*ガードナー試験管
３．ろう浴またはパラフィン浴－温度を２００℃±５℃に効率的に制御できる撹拌式恒温ろう浴
４．振動式ミキサー
５．タイマー
試薬
無水フタル酸（９９％）
注釈：無水フタル酸の品質が呈色反応に影響を与える可能性がある。アルドリッチ銘柄の無水フタル酸を推奨する。
方法
１．３．００ｇの試料を試験管に入れ、３．００ｇの無水フタル酸試薬を添加する。試験管をコルク栓でゆるくシールする；
２．試験管を２００℃±５℃に維持したろう浴中に吊るす。タイマーを３０分に設定する

。溶液が溶融して透明になるまで（約１０分間）試験管をろう浴中に保持する。この時点で手袋をはめて試料を浴から取り出し、余分なろうを拭き取る。直ちに試験管を振動式ミキサーに入れ、２０秒間または試料が十分に混合されるまで、撹拌する。すべての試料についてこの操作を繰り返す；
３．混合後、３０分間の反応時間が完了するまで、試験管をろう浴に入れておく。反応時間終了時に試料を取り出し、余分なろうを拭き取る；
４．試料を室温にまで放冷し、３０分間おく；
５．試料試験管の外側を拭いて、試料の調製や反応から残留する物質を除去する；
６．試料試験管をカラーコンパレーター装置に装入し、試料の色を標準色のいずれかと合わせることにより、試料の色を読み取る*；
* カラーコンパレーターの代わりにシェンらに従ってバウシュ・アンド・ロム（Ｂａｕｓｃｈ ａｎｄ Ｌｏｍｂ）、スペクトロニック（Ｓｐｅｃｔｒｏｎｉｃ）２０を用いると、ＡＰＨＡ値が得られる。
自然色試験（Ｐｔ／Ｃｏ）
装置：１）ハンター・ラボ３刺激比色計（カラークエスト）およびコンピューター。２）比色計セル、光路長さ２０ｍｍ
試薬および材料
１．計測器ブランクとして用いるためのタイプＩ脱イオン水
２．計測器のゼロ透過率を設定するための黒色カード
３．コバルト白金カラー標準
方法
１．まず装置（すなわち比色計）を標準化する；
２．下記に従ってＴＭＰを色分析用に調製する：
ＴＭＰ（１０％溶液）
１．１０ｍＬの熱ＴＭＰを、温水９０ｍＬ入りの１００ｍＬメスシリンダーに注入する；
２．メスシリンダーに栓をし、均質溶液が生成するまで試料を振とうする；
３．試料を比色計で分析する。
【００３２】
本発明をさらに説明するために、以下の実施例を示す。特に指示しない限り、割合はすべて重量による。
実施例
実施例１
精製ＴＭＰの反応色を下記の方法で低下させた。１７，０００ｇの３０％粗製ＴＭＰ、６０％酢酸エチルおよび１０％H_2O溶液を１４９°Ｆ（６５℃）から７７°Ｆ（２５℃）に放冷した。室温に冷却すると、溶液は２層に分離した。７７°Ｆ（２５℃）で水層を有機層から分離した。次いで下記の方法でいずれかの層からＴＭＰを回収した。１５８°Ｆ（７０℃）および１ｍｍＨｇでの回転蒸発（ｒｏｔｏ－ｅｖａｐｏｒａｔｉｏｎ）により溶媒を除去した。３２０°Ｆ（１６０℃）および１ｍｍＨｇでのバッチ真空蒸留によって、純粋なＴＭＰ（＞９８％）がオーバーヘッド生成物として得られた。水層から回収したＴＭＰの酸洗浄色は５ガードナー単位以下であった。これに対し有機層から得たＴＭＰの酸洗浄色は１０ガードナー単位以下であった。
【００３３】
【表３】

表 ＩＩＩ

７７° Ｆ（２５℃）で分離したＴＭＰ層の組成

	EtOAc	TMP	MELF	BMLF	MCF	未知成分	H_2O
水層	15.8	31.0	0.2	0.6	N.D.	2.0	50.4
有機層	90.3	4.3	0.1	0.2	N.D.	0.4	4.7

【００３４】

実施例２

実施例１に述べたものと同じプロセス分離条件下で、ただし２カラム連続精製システムを用いて、有意に低い酸洗浄色のＴＭＰを得た。

【００３５】

回転蒸発による溶媒除去後、水層および有機層からの粗製ＴＭＰ（それぞれ９０％または７０％）を、まず重質最終成分の除去、次いで真空蒸留による軽質最終成分の除去により精製した。ＴＭＰが両層について残留物流として得られた。

【００３６】

重質不純物（ＢＭＣＦ、ＤＴＭＰ）を３５トレー、内径２インチのジャケット付きオルダーショー（Ｏｌｄｅｒｓｈａｗ）カラムにより除去した。カラムに３００ｍＬのリボイラーを取り付けた。リボイラーのトレー１０、トレー２５およびトレー３５にサーマルウェル（ｔｈｅｒｍａｌ　ｗｅｌｌ）を設置した。粗製ＴＭＰをカラムのトレー１０に４ｇ／分で供給した。重質最終成分（ＢＭＬＦ、ＤＴＭＰ）をカラムの底部から除去した。９４％ＴＭＰおよび軽質最終不純物（ＭＣＦ、ＥＰＤＯ、ＮＰＧ）を含有するオーバーヘッド流を、次いで３００ｍＬのリボイラーを取り付けた３５トレー、内径２インチのジャケット付きオルダーショーカラムに４ｇ／分で供給した。リボイラーのトレー１０、トレー２５およびトレー３５にサーマルウェルを設置した。軽質最終成分がオーバーヘッド流中に除去され、純粋なＴＭＰが底部から得られた。

【００３７】

【表４】

表 ＩＶ

水相および有機相から回収したＴＭＰの組成と色分析

	TMP	未知成分	H_2O	AW*	PA*
水層	99.84	0.09	0.07	1	<1
有機層	99.27	0.66	0.07	7	2

*GU

【００３８】

実施例３

蒸留および脱イオンした水（２重量％）を１０４° Ｆ（４０℃）の有機抽出器流に添加し、混合物を１０４° Ｆ（４０℃）で相分離させ、得られた各層を実施例２に従って処理することにより、ＴＭＰを得た。

【００３９】

【表５】

表　Ｖ

水を追加して１０４°Ｆ（４０℃）で

水相および有機相から回収したＴＭＰの組成と色分析

	TMP	未知成分	H_2O	AW[1]	PA[1]
水層	99.66	0.16	0.18	1.5	1
有機層	98.64	1.09*	0.27	6.4	1

【００４０】

* 未知成分には痕跡量のＭＣＦおよびＭＥＬＦが含まれる

1 ＝ＧＵ

次表は、すべて類似の従来法でＴＭＰを製造している種々の製造業者から得られるＴＭＰの色分析を示す。

【００４１】

【表６】

表　ＶＩ

種々の製造業者についてのＴＭＰの色分析

競争相手	AW(GU)	PA(APHA)	自然色 (GU)
A	4-8	50-90	<5
B	10	----	<5
C	6	----	<5
本発明に従って処理したＴＭＰから得た実験室結果：			
水層	1-2	<1	2.2
EtAc* 相	6-7	70-160	3.4-4.7
従来法により調製した試料：			
	8-9	530	1

【００４２】

* ＥｔＡｃ＝酢酸エチル

フロントページの続き

(74)代理人 100139642
弁理士 相馬 貴昌
(72)発明者 サプリー，キャロリン
アメリカ合衆国テキサス州７８４１３，コーパス・クリスティ，サラトガ ４９０１，ナンバー６２８
(72)発明者 ローレル，ロドルフォ・ダブリュー
アメリカ合衆国テキサス州７８４１１，コーパス・クリスティ，ラヴァカ・ドライブ ４９１４
(72)発明者 シーマン，ジョージ・シー
アメリカ合衆国テキサス州７８４１０，コーパス・クリスティ，ヴィックスバーグ ３１４５

審査官 神野 将志

(56)参考文献 独国特許出願公開第０４１０９０５８（ＤＥ，Ａ１）
特開平５６－１４２２２３（ＪＰ，Ａ）
特開平５６－１４７７３２（ＪＰ，Ａ）
特開平６１－９３１３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 29/86、31/22
CASREACT(STN)