



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년01월02일  
 (11) 등록번호 10-1346396  
 (24) 등록일자 2013년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 67/58* (2006.01) *C07C 69/80* (2006.01)  
*C07C 69/76* (2006.01) *C07B 41/12* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7016489  
 (22) 출원일자(국제) 2009년12월15일  
 심사청구일자 2011년07월15일  
 (85) 번역문제출일자 2011년07월15일  
 (65) 공개번호 10-2011-0094351  
 (43) 공개일자 2011년08월23일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/067178  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/076193  
 국제공개일자 2010년07월08일  
 (30) 우선권주장  
 08171800.9 2008년12월16일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 DE000001945359 A  
 DE000002330435 A  
 EP0439722 A1  
 전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**프리제, 카트린**  
 독일 68199 만하임 니벨룽겐링 40  
**디스텔도르프, 발터**  
 독일 67157 바첸하임 포르투기저 베크 17  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 양영준**

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **조 에스테르의 재생 방법**

**(57) 요약**

본 발명은

- a) 100℃ 초과와 온도 T에서, 온도 T에서의 물의 증기압 이상의 압력 p 하에 조 에스테르를 수성 염기와 혼합하고,
- b) 에스테르-기재 혼합물을 감압하고 물을 증발 제거하고,
- c) 수득된 유체 상을 물과 혼합하여 유중수 에멀전을 형성하고,
- d) 상기 에멀전으로부터 물을 증류 제거하고,
- e) 에스테르를 여과함으로써 재생되는,

금속-함유 에스테르화 촉매에 의해 촉매화되는 에스테르화 반응의 조 에스테르에 관한 것이다. 상기 방법에 의해, 낮은 산가를 갖는 에스테르가 생성되고, 고체 촉매 잔류물 중 쉽게 여과가능한 형태로 잔류물이 생성된다.

(72) 발명자

페터스, 자렌

독일 68163 만하임 발트파크 32

콜피어, 쿤터

독일 67227 프랑켄탈 아우구스트-베벨-스트라세 19

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 100℃ 초과 온도 T에서, 온도 T에서의 물의 증기압 이상의 압력 p 하에 조 에스테르 (raw ester)를 수성 염기와 혼합하고,
- b) 에스테르-기재 혼합물을 감압하고 물을 증발 제거하고,
- c) 생성된 액체 상을 물과 혼합하여 유중수 에멀전을 형성하고,
- d) 에멀전으로부터 물을 증류 제거하고,
- e) 에스테르를 여과하는,

티타늄, 지르코늄, 주석, 알루미늄 및 아연의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트 화합물로부터 선택되는 금속성 에스테르화 촉매에 의해 촉매화되는 에스테르화 반응의 조 에스테르의 후처리 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 수성 염기를 조 에스테르의 스트림으로 분무하고 혼합 스트림을 정적 혼합기에 통과시킴으로써 단계 a)를 연속식으로 실시하는 것인 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르-기재 혼합물을 압력 p에서 15초 내지 10분의 유지 시간 동안 유지하는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 염기를 사용하여 조 에스테르의 산가를 기준으로 100 내지 300% 중화 증가물을 도입하는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 염기가 알칼리 금속 히드록시드 수용액인 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 염기의 농도가 0.5 내지 25 중량%인 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르-기재 혼합물을 단계 b)에서 800 mbar 미만의 압력으로 감압하는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서 수득된 액체 상이 5분 내지 1시간의 체류 시간에 걸쳐 기계적으로 이동되는 것인 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 c)에서 액체 상을 1 kg의 조 에스테르를 기준으로 10 내지 60 g의 물과 혼합하는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 d)에서 물을 60 내지 100℃ 미만의 온도 및 500 mbar 미만의 압력에서 증류 제거하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 e)에서 여과 보조제를 사용하지 않는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 대부분의 미전환된 알코올을 단계 a) 전에 조 에스테르로부터 제거하는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속성 에스테르화 촉매가 테트라알킬 티타네이트, 디알킬 티타네이트 ((RO)<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, 여기서, R은 이소프로필, n-부틸, 또는 이소부틸임), 티타늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 지르코늄 테트라알콕시드, 지르코늄 카르복실레이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 알루미늄 트리스알콕시드 및 알루미늄 아세틸아세토네이트 킬레이트로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속성 에스테르화 촉매가 테트라메틸 티타네이트, 테트라에틸 티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 테트라-sec-부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트, 이소프로필 n-부틸 티타네이트, 디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디이소프로폭시비스(에틸아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸-비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸비스(에틸아세토아세테이트)티타네이트, 트리이소프로폭시드비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라부톡시드, 지르코늄 테트라부티레이트, 지르코늄 테트라프로폭시드, 지르코늄 디아세테이트, 지르코늄 테트라(아세틸아세토네이트), 트리부톡시지르코늄 아세틸아세토네이트, 디부톡시지르코늄 비스(아세틸아세토네이트), 알루미늄 트리이소프로폭시드, 알루미늄 트리스부톡시드, 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트) 및 알루미늄 트리스(에틸아세틸아세토네이트)로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속성 에스테르화 촉매가 이소프로필 n-부틸 티타네이트, 테트라(이소프로필) 오르소티타네이트 또는 테트라(부틸) 오르소티타네이트로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 16**

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르화 반응이 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노카르복실산, 지방족 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-디카르복실산, 방향족 모노카르복실산, 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 방향족 테트라카르복실산으로부터 선택되는 카르복실산 또는 그의 무수물 또는 이들의 혼합물의 전환을 포함하는 것인 방법.

**청구항 17**

제1항 또는 제2항에 있어서, 에스테르화 반응이 C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>-알코올, 알킬렌 글리콜 모노에테르, 폴리알킬렌 글리콜 모노에테르 및 그의 혼합물로부터 선택되는 알코올의 전환을 포함하는 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 금속성 에스테르화 촉매에 의해 촉매화되는 에스테르화 반응의 조 에스테르 (raw ester)의 후처리 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 프탈산, 아디프산, 세바신산 또는 말레산의 에스테르는 페인트의 구성 성분, 특히 중합체용 가소제로서 코팅 수지에서 광범위하게 사용된다.

[0003] 카르복실산을 알코올과 반응시켜서 카르복실산 에스테르를 제조할 수 있는 것은 공지되어 있다. 상기 반응을 자가촉매적으로 또는, 예를 들어 브뢴스테드 또는 루이스 산에 의해 촉매적으로 실시할 수 있다. 많은 경우, 금속 화합물, 예를 들어 티타늄, 지르코늄, 주석, 아연 및 알루미늄의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트

화합물이 촉매로 사용된다.

- [0004] 이러한 금속성 촉매의 촉매 특성이 만족스러움에도 불구하고, 에스테르화 생성물로부터 촉매 잔류물을 제거하는 것은 어렵다. 정제하기 위해서, 일반적으로 우선 조 에스테르를 알칼리 금속 히드록시드와 혼합하여 미전환되거나 또는 불완전하게 전환된 산 (부분 에스테르)을 제거하고, 스팀 증류에 의해 유리 알코올을 제거한다. 생성물을 건조하기 위해서 간단하게 진공 증류한 후, 촉매 잔류물을 여과하여 제거한다. 촉매 잔류물이 일반적으로 점액성의 겔-유사 컨시스턴시 (consistency)를 갖기 때문에, 보통 여과 보조제, 예를 들어 활성탄, 목분 또는 구조토를 사용해야 여과할 수 있다. 그럼에도, 이러한 여과는 심각한 단점과 여전히 관련되어 있다. 즉, 긴 여과 시간이 요구되고, 필터케이크에 많은 양의 생성물이 남아 있어 에스테르의 수율이 감소된다.
- [0005] DE 제194 53 59호에는 하기 연속적인 단계들을 갖는 조 가소제의 후처리 방법이 개시되어 있다: (i) 조 가소제 중 잔류 산을 알칼리성 물질 (예를 들어, 25% 나트륨 히드록시드 용액)로 중화하는 단계; (ii) 조 가소제 중 유리 알코올을 스팀 증류에 의해 제거하는 단계; (iii) 생성물을 특정 압력에서 물의 비등점 미만의 온도로 냉각시키는 단계; (iv) 후처리할 생성물을 기준으로 0.5 중량% 이상의 물을 첨가하는 단계; (v) 물 및 후처리할 생성물의 혼합물을 특정 압력에서 물의 비등점 미만의 온도에서 15분 이상 격렬하게 교반하는 단계; (vi) 첨가된 물을 진공 증류에 의해 제거하는 단계; 및 (vii) 가소제를 여과하는 단계.
- [0006] 명시된 조건 하에서 나트륨 히드록시드 용액을 첨가하면, 수성 알칼리와 함께 공급된 물의 유의한 부분이 즉시 증발하여, 고체 나트륨 히드록시드가 침전한다. 고체 나트륨 히드록시드는 용해된 NaOH보다 유의하게 더 느리게 반응한다. 또한, 침전으로 인해 파이프라인 및 용기 상에 침착물이 쌓여 세척을 자주 해야 한다.
- [0007] DE 제23 30 435호에는 조 에스테르의 후처리 방법이 기술되어 있고, 여기서 140 내지 250℃의 온도에서 조 에스테르는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 히드록시드의 수용액으로 동시에 감압 하에 중화되고, 감압 하에 물과 혼합함으로써 스팀 증류된 후 건조되며, 형성되는 고체 구성 성분은 여과 제거된다. 첨가된 물이 빠르게 증발하도록 압력 및 물 첨가 속도를 조절해야 한다.
- [0008] 첨가된 물이 즉시 증발하는 공정 조건 하에서, 고체 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 히드록시드가 침전되어 상기 기술된 단점이 유발된다. 고체 히드록시드는 유의하게 더 느리게 반응하기 때문에, 완전한 중화를 위해서 높은 염기 과량이 때때로 요구된다.
- [0009] EP 제1 300 388호에는 카르복실산 에스테르의 제조 방법이 개시되어 있는데, 여기서 과량의 알코올은 에스테르화 반응 후 제거되고, 이렇게 수득된 조 에스테르는 염기를 첨가하여 중화된 후 여과된다. 알코올은 적어도 한번의 스팀 증류에 의해 제거되고, 염기는 스팀 증류 중 첨가된다. 알칼리는 저부에서 반응 혼합물로 분무된다. 고온으로 인해, 물이 증발한다. 알칼리의 낮은 속도의 계량 첨가로 인해, 부반응, 예를 들어 에스테르의 가수분해가 최소화된다. 그러나, 이것은 긴 중화 시간 및/또는 낮은 처리량의 단점을 갖는다.
- [0010] US 제5,434,294호에는 가소제 에스테르의 티타네이트-촉매화 제조 방법이 기술되어 있다. 생성물을 수성 염기로 처리한 후, 여과 보조제, 예를 들어 표백토 (bleaching earth), 히드로탈사이트 (hydrotalcite) 또는 마그네슘 실리케이트를 사용하여 여과한다.
- [0011] WO 제97/11048호에는 혼합된 프탈산 에스테르의 제조 방법이 설명되어 있다. 프탈산 모노에스테르와 폴리메틸렌 글리콜 모노메틸 에테르의 반응은 테트라이소프로필 티타늄에 의해 촉매화된다. 반응이 종결된 후, 탄산수소나트륨 용액을 적가한다. 냉각 후, 2%의 물을 첨가하고, 물 및 용매와 같은 휘발성 화합물을 감압 하에 증류 제거하고, 혼합물을 여과한다.
- [0012] DE 제197 21 347호에는 에스테르 가소제의 제조 방법이 개시되어 있는데, 여기서 산 또는 산 무수물과 알코올의 혼합물을 우선 임의의 형성된 물을 제거하면서 100 내지 160℃에서 함께 반응시키고, 촉매를 첨가하고 온도를 250℃까지 증가시켜 반응을 완결시키고, 반응 혼합물을 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 히드록시드 수용액과 반응시킨 후, 과량의 알코올을 제거하고, 잔류 조 에스테르를 건조시키고 여과한다. 반응 혼합물의 선행 냉각 없이 에스테르화 단계 직후 적절하게 알칼리성 처리를 실시해야 한다.

**발명의 내용**

- [0013] 용이하게 재현할 수 있는 방식 및 높은 처리량으로 낮은 산가의 에스테르를 생성하며 고체 촉매 잔류물이 용이하게 여과 제거할 수 있는 형태로 수득되는, 조 에스테르 혼합물의 후처리 방법을 명시하는 것이 본 발명의 목적이다.

- [0014] 상기 목적은
- [0015] a) 100℃ 초과 온도 T에서, 온도 T에서의 물의 증기압 이상의 압력 p 하에 조 에스테르를 수성 염기와 혼합하고,
- [0016] b) 에스테르-기체 혼합물을 감압하고 물을 증발 제거하고,
- [0017] c) 생성된 액체 상을 물과 혼합하여 유중수 에멀전을 형성하고,
- [0018] d) 에멀전으로부터 물을 증류 제거하고,
- [0019] e) 에스테르를 여과하는,
- [0020] 금속성 에스테르화 촉매에 의해 촉매화되는 에스테르화 반응의 조 에스테르의 후처리 방법에 의해 달성된다.
- [0021] 본 발명에 따른 방법은 몇몇 단계들을 포함한다: 압력 하의 중화 후 후속 감압 (단계 a) 및 b)); 재습윤 응집 (단계 c) 및 d)) 및 여과 (단계 e)).
- [0022] 본 발명에 따른 방법을 연속식으로 실시할 수 있고, 이 경우 개별 단계들을 직렬로 연결된 연속식 기구에서 실시한다. 별법으로, 본 발명에 따른 방법을 회분식으로 실시할 수 있고, 이 경우 개별 단계들을 단일 기구, 예를 들어 교반 용기에서 연속적으로 실시한다.
- [0023] 우선, 에스테르화 촉매를 불활성화시키고 수성 염기를 첨가하여 침전시킨다. 동시에, 에스테르화 반응에서 미 전환된 산 또는 산의 부분 에스테르를 염으로 전환한다. 100℃ 초과 온도 T에서, 온도 T에서의 물의 증기압 이상의 압력 p 하에 수성 염기를 첨가할 때 충분히 빠르고 완전한 중화가 달성되는 것을 발견하였다. 에스테르화 반응 후 또는 과량의 알코올의 제거 후 존재하는 조 에스테르는 일반적으로 승온이다. 적절한 경우 냉각할 수 있으나, 온도는 여전히 100℃를 초과하는 범위까지만이다. 물이 자발적으로 증발하지 않는 압력 조건 하에 수성 염기를 첨가한다. 따라서, 염기는 완전하게 용해된 액체 형태로 중화 반응에서 이용가능하다. 이것은 반응을 가속시키고, 완전한 전환이 가능하게 한다. 수성 염기를 더 낮은 압력 하에 첨가하는 경우, 물은 증발하고 용해된 염기는 고체 형태로 침전되어 나올 것이다. 고체 염기는, 이용하더라도, 유의하게 더 낮은 반응 속도로만 중화 반응에서 이용가능할 것이다. 또한, 본 발명에 따른 방법에서, 사용되는 염기의 양을 감소시켜 처분해야 하는 고체의 양을 감소시킬 수 있다. 용기 벽 또는 파이프라인 상의 고체 침착물의 형성 및 파이프라인의 폐색이 예방된다.
- [0024] 일반적으로, 조 에스테르의 온도 T는 120 내지 185℃이다. 상응하는 물의 증기압  $p_{vap}$ 은 하기 표 및 당업자에게 공지된 참조 문헌으로부터 알 수 있다. 당업자는 용매의 증기압이 용해된 물질 또는 혼합 현상에 의해 영향을 받는다는 사실을 인지하고 있다. 현 맥락에서 이러한 영향들은 무시할 수 있다. 본 발명의 목적상, 순수한 물의 증기압이 중요하다.

[0025] <표>

물의 증기압

T [°C]	$p_{vap}$ [bar]
105	1.208
110	1.432
115	1.690
120	1.985
125	2.320
130	2.700
135	3.128
140	3.613
145	4.154
150	4.758
160	6.179
170	7.917
180	10.026
190	12.549
200	15.547

- [0026]
- [0027] 일반적으로, 단계 a)가 실시되는 압력 p는 온도 T에서의 증기압  $p_{vap}$ 보다 높다. 압력 p는 바람직하게는 적어도

$p_{vap}$ 의 1.1배, 특히 적어도  $p_{vap}$ 의 1.25배이다. 25 bar 초과 압력은 산업계에서 달성하기에는 비용이 많이 들고 불편하므로 바람직하지 않다.

- [0028] 수성 염기를 임의의 적합한 방식으로 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 조 에스테르의 액체 표면 아래로 첨가된다. 이러한 목적에 적합한 예는 용기 저부 또는 용기 벽 상에 제공되는 창 (lance) 또는 노즐이다. 이후, 혼합물을, 예를 들어 교반기 또는 회전 펌프로 격렬하게 혼합한다.
- [0029] 연속식 실행의 경우, 단계 a)는 조 에스테르의 스트림으로 수성 염기를 분무함으로써 적절하게 실시된다. 수성 염기 중에서 균질하게 혼합하기 위해서, 혼합된 스트림을 하나 이상의 혼합기에 통과시킨다. 여기에 유용한 혼합기는 동적 혼합기 또는 정적 혼합기 또는 이들의 조합이다. 정적 혼합기가 바람직하다. 유동 역학의 관점에서, 정적 혼합기를 난류 및 판상 혼합기로 나눌 수 있다. 난류 혼합기의 경우, 자유 난류-발생 혼합 시스템 및 내부물이 있는 시스템이 모두 유용하다. 적합한 정적 혼합기는 멀티플렉스 (multiflux) 혼합기, 나선형 (helical) 혼합기, 와동 (vortex) 혼합기, 게이트 (gate) 혼합기, 술저 (Sulzer) SMX 혼합기, 술저 SMV 혼합기 및 케닉스 (Kenics) 혼합기를 포함한다. 적합한 일 실시양태에서, 정적 혼합기는 단면적이 좁아지는 격판 (diaphragm)이 있는 판이다. 격판 아래의 압력 상승은 난류를 발생시켜 충분히 혼합되도록 한다.
- [0030] 첨가되는 수성 염기의 양은 조 에스테르의 산 성분을 완전히 중화시키는데 충분하도록 한다. 실제로, 다소 과량의 염기가 사용된다. 조 에스테르의 산 성분의 총량은 산가 (mg KOH/g)에 의해 적절하게 커버된다. 수성 염기를 사용하여 조 에스테르의 산가를 기준으로 100 내지 300%의 중화 등가물, 특히 130 내지 220%의 중화 등가물을 도입하는 것이 바람직하다. 중화 등가물은 1 mg의 KOH와 동일한 수의 양성자를 결합할 수 있는 염기의 양을 의미하는 것으로 해석된다. 다시 말해서, 최대 200%, 바람직하게는 30 내지 120%의 과량의 염기가 사용된다.
- [0031] 유용한 수성 염기는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 히드록사이드, 카보네이트, 하이드로젠카보네이트의 용액을 포함한다. 알칼리 금속 히드록사이드 수용액이 일반적으로 바람직하다. 쉽게 이용가능하기 때문에, 나트륨 히드록사이드 수용액이 특히 바람직하다.
- [0032] 수성 염기의 농도는 그 자체로 중요하지는 않지만, 진한 알칼리 용액을 사용하면 에스테르가 염기의 도입 부위에서 가수분해될 수 있다. 반면, 수성 염기와 함께 도입된 물은 다음 단계에서 다시 제거되어야 하기 때문에, 수성 염기의 농도는 너무 낮지 않아야 한다. 따라서, 중간 내지 낮은 농도, 예를 들어 0.5 내지 25 중량%, 특히 1 내지 10 중량% 농도의 수성 염기가 바람직하다. 1 내지 5 중량% 농도의 나트륨 히드록사이드 수용액이 특히 바람직하다.
- [0033] 에스테르-기체 혼합물을 유지 시간, 예를 들어 15초 내지 10분, 바람직하게는 30초 내지 5분 동안 압력 p에서 유지한다. 연속식 공정에서, 혼합물은, 예를 들어 유지 시간 동안 혼합 구역을 통과한다.
- [0034] 다음 단계에서, 에스테르-기체 혼합물은, 예를 들어 800 mbar 미만, 특히 250 mbar 미만, 예를 들어 50 내지 150 mbar의 압력으로 감압된다. 이러한 방식으로, 조 에스테르의 과도한 열 스트레스 없이 수성 염기와 함께 도입된 물을 제거할 수 있다. 감압으로 인해, 혼합물은 액체 상 및 증기 상으로 분리된다. 배출되는 증기 상은 수성 염기와 함께 도입된 물을 다시 제거한다. 수성 염기와 함께 도입된 물에 추가하여, 이러한 처리는 또한 보통 잔류 알코올의 일부를 증발 제거한다. 물 및 알코올을 포함하는 증기를 수집, 응축 및 폐기하거나 또는 재사용할 수 있다.
- [0035] 감압 후, 액체 상의 온도는 일반적으로 130 내지 200°C이다. 이를 위해서, 필요한 경우 액체 상을 가열할 수 있다.
- [0036] 감압 용기의 유형은 중요하지 않다. 예를 들어, 액체 상의 추가 처리가 일어나는 교반 탱크 내에서 혼합물을 감압할 수 있다.
- [0037] 물을 완전하게 증발시키기 위해서는, 감압 중에 수득된 액체 상을 예를 들어 5분 내지 1시간, 특히 10 내지 40분의 체류 시간에 걸쳐 감압 하에 기계적으로 이동시키는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위한 적합한 교반기의 디자인은 다양하고, 예를 들어 크로스빔 (crossbeam) 교반기가 있다.
- [0038] 단계 b) 후, 촉매 분해 생성물 및 미전환된 산의 염 또는 다염기 산의 부분 에스테르로 본질적으로 구성되는 침전된 고체가 미세하게 분포된 형태로 존재하여 여과하기 어렵다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 미세 입자들이 더 크고 용이하게 제거가능한 입자로 응집되는 방식을 구상한다.

- [0039] 이를 위해서, 액체 상을 물과 혼합하여 유중수 에멀전을 형성한다. 물은 액체 유기 상 중 미세한 액적 형태로 분산된 상으로서 분포된다. 미세 고체 입자들은 물 액적과 주위 유기 상 사이의 계면으로 이동한다. 물의 후속 증발에서, 미세한 입자들이 응집하여 굵고 용이하게 제거가능한 입자를 형성한다.
- [0040] 분리된 수성 상이 형성되도록 하기 위해서, 첨가되는 물의 양은 유기 상에서 물의 용해도에 상응하는 양보다 많아야 한다. 알코올이 용해화제로서 작용하기 때문에 유기 상 중 물의 용해도는 미전환된 알코올의 함량을 비롯한 인자들에 의해 좌우된다. 알코올 함량이 높을수록, 더 많은 물이 단계 c)에서 첨가되어야 한다. 1 내지 3 중량%의 전형적인 잔류 알코올 함량의 경우, 1 kg의 조 에스테르를 기준으로 10 내지 60 g, 바람직하게는 20 내지 40 g의 물의 양이 일반적으로 적합하다.
- [0041] 적합한 교반기 또는 균질기로 수성 상을 미세한 액적으로 나눈다. 수득되는 물 액적의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1000  $\mu\text{m}$  미만이다. 교반기의 비출력이 높은 적합한 교반기로는, 예를 들어 디스크 교반기가 있다. 별법으로, 특히 연속식 공정의 경우, 분산 밸브를 통해 물이 조 에스테르 스트림으로 직접 첨가되는 혼합 노즐을 사용할 수 있다.
- [0042] 단계 c)는 대략 표준 압력에서 적절하게 실시된다.
- [0043] 다음 단계에서, 이렇게 수득한 에멀전으로부터 물을 다시 증류 제거한다. 핵 비등을 피하는 것이 바람직하다. 이를 위해서, 에멀전을 증발기, 예를 들어 낙하-필름 증발기로 처리할 수 있다. 별법으로, 에멀전을 감압 하에 기계적으로 이동, 예를 들어 교반시킬 수 있다. 상대적으로 낮은 전단 조건 하에서 적절하게 교반을 실시한다. 전단 에너지의 과도한 투입은 고체 촉매 잔류물의 여전히 불안정한 응집체를 목적하지 않은 미세한 입자로 다시 나눌 수 있다. 60 내지 100 $^{\circ}\text{C}$  미만의 온도 및 500 mbar 미만의 압력에서 물을 증류 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 목적하는 경우, 선행 단계에서보다 더 낮은 압력 및/또는 더 높은 온도를 제2 또는 이후 단계에서 적용하는 연속적인 교반 용기에서의 몇몇 단계에서 물을 증류 제거할 수 있다. 교반 용기에서 하류 교반 용기로의 이동은 바람직하게는 상대적으로 낮은 전단 조건에서, 예를 들어 자유 범람에 의해 실시되고, 펌프에 의해 이동되지 않는다. 에멀전 물 이외에, 잔류 알코올의 일부가 또한 보통 이러한 처리 중 증류 제거된다. 물 및 알코올을 포함하는 증기를 수집, 응축 및 폐기하거나 또는 재사용할 수 있다.
- [0044] 상기 처리 후, 고체는 용이하게 여과할 수 있는 형태로 존재하고, 어떠한 미세 입자도 여과되지 않는다. 여과 보조제를 사용할 필요가 없으며, 바람직하지도 않다. 에스테르 여과의 경우, 모든 적합한 필터, 예를 들어 챔버 필터 프레스, 밴드 필터, 카트리지 필터 또는 팬 필터가 적합하다. 연속식 공정의 경우, 필터케이크가 원심분리로 폐기되는 팬 필터가 특히 적합하다. 제거된 고체를 폐기한다.
- [0045] 여과 후, 에스테르에 대해 다양한 후처리, 예를 들어 스팀 스트리핑 등을 할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 조 에스테르는 통상의 에스테르화 방법으로부터 유래된다. 이러한 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 많은 특허 공보에 기술되어 있다. 이러한 방법에서, 적어도 하나의 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물이 알코올 또는 알코올 혼합물과 반응한다. 많은 경우, 알코올은 반응 중 형성되는 반응의 물에 대한 공비혼합제로서 동시에 기능하고, 따라서 과량으로 사용된다. 여전히 존재하는 대부분의 미전환된 알코올을 단계 a) 전에 조 에스테르로부터 제거하는 것이 바람직하다. 단계 a)에서 사용되는 조 에스테르의 알코올 함량은 일반적으로 5 중량% 미만, 예를 들어 1 내지 3 중량%이다.
- [0047] 에스테르화 반응에서, 사용되는 산 성분은 카르복실산 및/또는 카르복실산 무수물이다. 다염기 카르복실산의 경우, 부분적으로 무수인 화합물을 또한 사용할 수 있다. 마찬가지로, 카르복실산 및 무수물의 혼합물을 사용할 수 있다. 산은 카르보시클릭, 헤테로시클릭을 비롯한 지방족일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있으며, 헤테로방향족을 비롯한 방향족일 수 있다.
- [0048] 적합한 카르복실산은 5개 이상의 탄소 원자, 특히 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노카르복실산, 예를 들어 n-펜탄산, 2-메틸부티르산, 3-메틸부티르산, 2-메틸펜탄산, 2-에틸부티르산, n-헵탄산, 이소헵탄산, 2-메틸헵탄산, 시클로헵탄카르복실산, n-옥탄산, 2-에틸헵탄산, 이소옥탄산, n-노난산, 2-메틸옥탄산, 이소노난산, n-데칸산, 이소데칸산, 2-메틸운데칸산, 이소운데칸산, 트리시클로데칸카르복실산 및 이소트리데칸산을 포함한다.
- [0049] 추가로, 지방족 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-디카르복실산 또는 그의 무수물, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 숙신산, 숙신산 무수물, 아디프산, 수베르산, 트리메틸아디프산, 아젤라산, 데칸디산, 도데칸디산, 브라질산 (brassylic acid)이 적합하다. 카르보시클릭 화합물의 예로는 헥사히드로프탈산 무수물 (시클로헵산-1,2-디카르복실산 무수물)이 포함된다.

수물), 헥사히드로프탈산 (시클로헥산-1,2-디카르복실산), 시클로헥산-1,4-디카르복실산, 시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 무수물, 4-메틸시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥스-4-엔-1,2-디카르복실산 무수물이 있다.

- [0050] 적합한 방향족 디카르복실산 또는 그의 무수물의 예로는 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 또는 나프탈렌디카르복실산 및 그의 무수물이 있다.
- [0051] 적합한 방향족 트리카르복실산 또는 그의 무수물의 예로는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물 또는 트리메실산 (trimesic acid)이 있고, 적합한 방향족 테트라카르복실산 또는 그의 무수물의 예로는 피로멜리트산 및 피로멜리트산 무수물이 있다.
- [0052] 카르복실산 성분으로 프탈산 무수물 또는 아디프산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0053] 4 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 선형 지방족 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 알코올은 1가 이고, 2차 또는 1차일 수 있다.
- [0054] 사용되는 알코올은 다양한 공급원으로부터 유래될 수 있다. 적합한 공급원료는, 예를 들어 지방 알코올, 알폴 (Alfol) 반응으로부터의 알코올, 또는 포화 또는 불포화 알데히드를 수소화하여 수득되는, 특히 합성에 히드로포르밀화 단계가 포함되는 알코올 또는 알코올 혼합물이다.
- [0055] 에스테르화 반응에서 사용되는 알코올은, 예를 들어 히드로포르밀화 또는 알돌 축합 및 후속 수소화에 의해 제조되는 n-부탄올, 이소부탄올, n-옥탄-1-올, n-옥탄-2-올, 2-에틸헥산을, 노난올, 데실 알코올 또는 트리데칸올이다. 알코올은 순수한 화합물, 이성질체 화합물의 혼합물, 또는 상이한 탄소수의 화합물의 혼합물로서 사용될 수 있다. 예를 들어, C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub> 알코올 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0056] 바람직한 출발 알코올은 이성질체 옥탄올, 노난올 또는 트리데칸올의 혼합물이고, 후자는 히드로포르밀화 및 후속 수소화에 의해 상응하는 부텐 올리고머, 특히 선형 부텐의 올리고머로부터 수득 가능하다. 원칙적으로, 3가지 방법에 의해 부텐 올리고머를 제조할 수 있다. 산업계에서는, 예를 들어 지지체 상의 제올라이트 또는 인산이 사용되는 산-촉매화 올리고머화에 의해 가장 분지화된 올리고머를 생산한다. 예를 들어, 선형 부텐을 사용하는 경우, 디메틸헥센으로 본질적으로 구성되는 C<sub>8</sub> 분획이 형성된다 (WO 제92/13818호). 마찬가지로 전세계적으로 실시되는 방법은 DIMERSOL 방법으로 공지된, 가용성 Ni 착체를 이용한 올리고머화이다 (문헌 [B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, page 261-263, Verlag Chemie 1996]). 또한, 고정 층 니켈 촉매를 이용하는 올리고머화, 예를 들어 OCTOL 방법을 사용한다 (문헌 [Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), page 31-33]).
- [0057] 본 발명의 에스테르화에 매우 특히 바람직한 공급원료는 OCTOL 방법에 의해 선형 부텐을 C<sub>8</sub>-올레핀 및 C<sub>12</sub>-올레핀으로 올리고머화한 후, 후속적으로 히드로포르밀화 및 수소화하여 제조되는 이성질체 노난올의 혼합물 또는 이성질체 트리데칸올의 혼합물이다.
- [0058] 알킬렌 글리콜 모노에테르, 특히 에틸렌 글리콜 모노에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 (2-부톡시에탄올) 및 그의 혼합물, 및 폴리알킬렌 글리콜 모노에테르, 특히 폴리 에틸렌 글리콜 모노에테르, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르가 추가로 적합하다.
- [0059] 2-에틸헥산을, 2-프로필헥탄올, 이소노난올 이성질체 혼합물, 데칸올 이성질체 혼합물 및 C<sub>9</sub>/C<sub>11</sub>-알코올 혼합물, 및 또한 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르가 특히 바람직한 알코올이다.
- [0060] 에스테르화 촉매는 적합하게는 티타늄, 지르코늄, 주석, 알루미늄 및 아연의 알콕시드, 카르복실레이트 및 킬레이트 화합물로부터 선택된다. 적합한 에스테르화 촉매로는 테트라알킬 티타네이트, 예를 들어 테트라메틸 티타네이트, 테트라에틸 티타네이트, 테트라-n-프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라-n-부틸 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 테트라-sec-부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트; 디알킬 티타네이트 ((RO)<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, 여기서, R은, 예를 들어 이소프로필, n-부틸, 이소부틸임), 예를 들어 이소프로필 n-부틸 티타네이트; 티타늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예를 들어 디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디이소프로폭시비스(에틸아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸-비스(아세틸아세토네이트)티타네이트, 디-n-부틸비스(에틸아세토아세테이트)티타네이트, 트리아이소프로폭시비스(아세

틸아세토네이트)티타네이트; 지르코늄 테트라알콕시드, 예를 들어 지르코늄 테트라에톡시드, 지르코늄 테트라부톡시드, 지르코늄 테트라부티레이트, 지르코늄 테트라프로폭시드, 지르코늄 카르복실레이트, 예를 들어 지르코늄 디아세테이트; 지르코늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예를 들어 지르코늄 테트라(아세틸아세토네이트), 트리부톡시지르코늄 아세틸아세토네이트, 디부톡시지르코늄 비스(아세틸아세토네이트); 알루미늄 트리알콕시드, 예를 들어 알루미늄 트리아소프로폭시드, 알루미늄 트리부톡시드; 알루미늄 아세틸아세토네이트 킬레이트, 예를 들어 알루미늄 트리(아세틸아세토네이트) 및 알루미늄 트리(에틸아세틸아세토네이트)가 있다. 특히, 이소프로필 n-부틸 티타네이트, 테트라(이소프로필) 오르소티타네이트 또는 테트라(부틸) 오르소티타네이트가 사용된다.

- [0061] 촉매 농도는 일반적으로 반응 혼합물을 기준으로 0.005 내지 1.0 중량%, 특히 0.01 내지 0.3 중량%이다.
- [0062] 공비혼합제로서 기능하는, 전환되는 알코올을 화학양론적 과량, 바람직하게는 화학양론적 관점에서 필요한 양의 30 내지 200%, 더욱 바람직하게는 50 내지 100% 과량으로 사용할 수 있다.
- [0063] 다염기 카르복실산, 예를 들어 프탈산, 아디프산, 세바신산, 말레산, 및 알코올로부터 이렇게 제조되는 에스테르는 페인트의 구성 성분, 특히 중합체용 가소제로서 코팅 수지에서 광범위한 용도를 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 의해 후처리할 수 있는 특정 에스테르는 PVC용 가소제, 예를 들어 디옥틸 프탈레이트, 디이소노닐 프탈레이트, 디이소데실 프탈레이트 및 디프로필헵틸 프탈레이트; 가소제, 예를 들어 폴리비닐 부티랄에서 사용하기 위한 가소제, 예를 들어 디부틸 글리콜 아디페이트, 디옥틸 아젤레이트, 디옥틸 아디페이트, 디부틸 세바케이트, 디(2-에틸헥실) 세바케이트 및 디옥틸 세바케이트, 및 또한 디부틸 글리콜 프탈레이트이다.
- [0064] 부가된 도면 및 하기 실시예에 의해 본 발명을 자세하게 설명한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0065] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 실시하기에 적합한 플랜트를 제시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0066] 라인 (1)을 사용하여, 예를 들어 온도 약 150°C 및 압력 10 bar의 조 에스테르 혼합물을 도입한다. 라인 (2)를 사용하여 수성 염기, 예를 들어 나트륨 히드록시드 또는 칼륨 히드록시드 수용액을 에스테르 스트림으로 계량 투입한다. 수성 염기를 조 에스테르 스트림으로 균질하게 혼합하기 위해서 혼합물은 정적 혼합기를 통과한다 (체시되지 않음). 물의 증발을 막기 위해서, 압력은 파이프라인 내에서 기존 온도에서의 물의 증기압보다 높게 유지된다. 밸브 (3) 상류의 혼합 구역 내 체류 시간은, 예를 들어 1 내지 2분이다. 이후, 밸브 (3)을 사용하여 조 에스테르 스트림을 교반 탱크 (4) 내에서 감압한다. 교반 탱크 (4)에서 수득되는 증기를 라인 (5)를 통해 제거하고, 응축 및 수집할 수 있다.
- [0067] 조 에스테르 혼합물을 펌프 (6) 및 열 교환기 (7)을 통해 교반 탱크 (8)로 이동시킨다. 라인 (9)를 사용하여 물을 첨가한다. 탱크 (8) 내의 압력 및 온도 조건 하에 (예를 들어, 80°C, 표준 압력), 첨가된 물은 즉시 증발하지 않고, 작은 액적의 형태로 에스테르 혼합물 중 분산된 상으로서 교반에 의해 분포된다. 교반기는 교반기 비출력이 높고, 예를 들어 디스크 교반기이다.
- [0068] 에멀전은 라인 (10)을 통해 교반 탱크 (11)로, 라인 (12)를 통해 교반 탱크 (13)으로 보내진다. 교반 탱크 (11) 및 (13)에서, 물 및 임의의 유리 알코올이 증류 제거되고, 각각 배출구 (draw) (14) 및 (15)를 통해 제거되는 압력 및 온도 조건 (예를 들어, 탱크 (11)에서 80°C 및 100 mbar; 탱크 (13)에서 80°C 및 50 mbar)이 존재한다. 탱크 (13)의 출구 (outlet)에서, 촉매 잔류물은 에스테르 중 용이하게 여과할 수 있는 고체 형태로 존재한다. 에스테르를 펌프 (16)을 통해 고체가 여과 제거되는 여과 유닛으로 공급할 수 있다 (체시되지 않음).
- [0069] <실시예>
- [0070] 실시예 1
- [0071] 산가 0.2 mg KOH/g 및 알코올 함량 2.4 중량%의 조 디이소노닐 프탈레이트 (DINP)의 스트림 6500 g/h를 연속적으로 후처리하였다.
- [0072] 온도 약 145°C의 DINP 스트림을 6 bar의 압력 하에서 1%의 나트륨 히드록시드 수용액 174 g/h (조 에스테르의 산가를 기준으로 90% 과량에 상응함)과 혼합하였다. 혼합 스트림을 혼합 구역으로 보냈다. 혼합 구역에서의 체류 시간은 약 1분이었다. 이후, 스트림을 제1 교반 용기에서 약 100 mbar로 감압하였다. 제1 교반 용기에서

의 체류 시간은 약 0.5 시간이었고, 그 동안 혼합물을 160℃에서 3-단 크로스빔 교반기로 교반하였다.

[0073] 제2 교반 용기로 펌핑하여 혼합물을 이동시키고 동시에 약 80℃로 냉각시켰다. 제2 교반 용기 내의 압력은 상압이었다. 물 130 g/h를 첨가하였다 (조 에스테르 스트림을 기준으로 2 중량%에 상응함). 제2 교반 용기에서의 체류 시간은 약 0.5 시간이었고, 그 동안 혼합물을 디스크 교반기로 격렬하게 혼합하였다 (비 전력 입력: 3 W/l).

[0074] 에멀전을 온도 80℃에서 제3 교반 용기로 이동시켰다. 제3 교반 용기에서, 압력은 약 100 mbar이었다. 제3 교반 용기에서의 체류 시간은 약 1 시간이었고, 그 동안 낮은 교반기 출력 (0.1 W/l 미만)으로 3-단 크로스빔 교반기로 혼합물을 교반하였다. 물 및 알코올을 포함하는 증기를 배출시켰다.

[0075] 생성물을 수집하고 저장 용기를 통해 압력 흡입 필터로 공급하고, 기공 크기가 10 μm인 테플론 패브릭을 통과시켜야 하였다.

[0076] 그 결과, 촉매 잔류물이 전혀 없는, 산가 0.01 mg KOH/g, 알코올 함량 1.3 중량% 및 물 함량 0.04 중량%의 투명한 생성물을 수득하였다. 스팀 스트리핑을 통해 알코올 함량을 0.01 중량% 미만으로 감소시켰다.

[0077] <비교 실시예>

[0078] 조 에스테르를 직접 제1 교반 용기로 보내고, 나트륨 히드록시드 수용액을 마찬가지로 제1 교반 용기에 계량 투입한 것을 제외하고는, 선행 실시예를 반복하였다.

[0079] 그 결과, 산가 0.08 mg KOH/g의 생성물을 수득하였다. 실시예 1과 비교하여 생성물은 필터 저항이 더 높았다.

**도면**

**도면1**

