

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6219963号
(P6219963)

(45) 発行日 平成29年10月25日(2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 7 C 51/353 (2006.01)	C O 7 C 51/353	
C O 7 C 57/03 (2006.01)	C O 7 C 57/03	
C O 7 C 57/12 (2006.01)	C O 7 C 57/12	
C 1 1 C 3/00 (2006.01)	C 1 1 C 3/00	
B O 1 J 29/65 (2006.01)	B O 1 J 29/65	Z
請求項の数 13 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-538559 (P2015-538559)	(73) 特許権者	506352278
(86) (22) 出願日	平成25年10月7日(2013.10.7)		クローダ インターナショナル パブリッ
(65) 公表番号	特表2016-501836 (P2016-501836A)		ク リミティド カンパニー
(43) 公表日	平成28年1月21日(2016.1.21)		イギリス国, ディーエヌ14 9エーエー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2013/052603		, イースト ヨークシャー, グール, スネ
(87) 国際公開番号	W02014/064418		イス, コウィック ホール
(87) 国際公開日	平成26年5月1日(2014.5.1)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成28年7月12日(2016.7.12)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	1219224.1	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成24年10月25日(2012.10.25)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程であって、異性化反応温度が $255 \sim 265$ である、工程

(i i) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(i i i) 工程 (i) 又は (i i) の反応生成物を水素化する工程、及び

(i v) 工程 (i)、(i i) 又は (i i i) の反応生成物から組成物を得る工程、を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きく、100未満であり、

前記ゼオライトがフェリエライトであり、

前記組成物は5質量%未満のポリマー脂肪酸を含み、

前記組成物中の(分岐型及び/又は直鎖型)ラクトンの濃度は、前記組成物の総質量に基づき、1質量%以下である、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法。

【請求項 2】

単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(A) (i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程であって、異性化反応温度が $255 \sim 265$ である

10

20

、工程、

(i i) 工程 (i) の反応生成物と使用したゼオライトを分離する工程、

(i i i) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(i v) 工程 (i i) 又は (i i i) の反応生成物を水素化する工程、及び

(v) 工程 (i i)、(i i i) 又は (i v) の反応生成物から組成物を得る工程、
 を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 6 より大きく、
100 未満であり、かつ、

(B) 製造工程 (A) の (i) ~ (v) を 1 回より多く繰り返し、前の反応サイクルの工程 (A) の (i i) から得られる使用したゼオライトを含有するゼオライトを使用する
 ことを含み、

10

前記ゼオライトがフェリエライトであり、

前記組成物は 5 質量 % 未満のポリマー脂肪酸を含み、

前記組成物中の (分岐型及び / 又は直鎖型) ラクトンの濃度は、前記組成物の総質量に基づき、1 質量 % 以下である、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法。

【請求項 3】

異性化触媒が フェリエライト からなる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

異性化反応混合物がルイス塩基を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

20

$C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 12 より大きい、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

$C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 14 より大きい、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸が 65 質量 % より多い、及び / 又は、 $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸が 8 質量 % 未満である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8】

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸が 70 質量 % より多い、及び / 又は、 $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸が 6 質量 % 未満である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の直鎖脂肪酸が 20 質量 % 未満である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

ゼオライトが再利用される工程 (B) を 3 回以上行う、請求項 2 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 11】

使用したゼオライト触媒が、活性を少なくとも 90 % 保持している、請求項 2 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

使用したゼオライト触媒が、活性を少なくとも 95 % 保持している、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸が 60 質量 % より多い、請求項 1 に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルを高度に製造する方法、特に、高濃度の単分岐脂肪酸、及び低濃度の多分岐脂肪酸を含む組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

脂肪酸は、化学産業の多くの部分で使用される多目的な構成成分、滑剤、ポリマー、及び溶媒から、化粧品及びヘルスケア商品に及び用途で使用される多目的な構成成分である。脂肪酸は、一般的に、植物又は動物起源のトリグリセリドの加水分解によって得られる。天然に存在するトリグリセリドは、グリセロールのエステルであり、一般的に、直鎖状で、炭素数が10～24の範囲にある、偶数のカルボン酸である。最も一般的には、炭素数が12、14、16又は18の脂肪酸である。脂肪酸は、飽和型又は1つ以上の不飽和型の炭素結合を含み得る。

10

【0003】

炭素原子を10個以上有する直鎖状飽和脂肪酸は、室温で固体であり、該脂肪酸を多くの用途で加工することは困難である。不飽和長鎖脂肪酸、例えば、オレイン酸は、室温で液体であり、そのため加工しやすいが、1つ以上の二重結合の存在のため不安定である。分岐型脂肪酸は、多くの点で、直鎖状不飽和脂肪酸の特性を真似することができる。しかしながら、それらは不安定であることのデメリットを有さない。したがって、分岐型脂肪酸は、多くの用途に対し、直鎖脂肪酸よりも望ましい。分岐型脂肪酸は、例えば、メチル、エチル又はプロピルといった一般的に短く、任意の部位で炭素主鎖に結合することができる、アルキル側基を有する。

20

【0004】

イソステアリン酸などの商業的に入手できる分岐型脂肪酸は、直鎖状不飽和脂肪酸の触媒的又は熱的二量化の副産物として得られる。イソステアリン酸は、二量体、三量体及び高級オリゴマー酸を製造するための触媒、一般的には、クレイの存在下でオレイン酸を加熱することで製造される。しかし、重合する代わりに、一部のオレイン酸は転位して、蒸留によって分離され水素化され得る分岐型のモノマー脂肪酸を生じる。この飽和した分岐型モノマー脂肪酸は、種々の直鎖及び主に分岐した、単分岐及び多分岐の両方の、イソステアリン酸として知られる飽和酸の混合物である。

30

【0005】

イソステアリン酸は、オレイン酸よりも酸化に対するよりよい安定性を示し、エステル系滑剤のような幅広い用途分野、及び化粧品用途に販売される大変有益な製品である。イソステアリン酸はまた、イソステアリルアルコールを作製するのにも使用される。

【0006】

二量化プロセスは、イソステアリン酸を約20～40質量%製造するのみであり、したがって、より効率的なプロセスの要求がある。さらなるデメリットは、クレイ触媒が再利用できないという点であり、これはプロセスのコストを増化させる。

【0007】

欧州特許出願公開第0683150号明細書は、線形細孔構造を有するゼオライト触媒を使用することによって分岐型脂肪酸を製造する別法を記載している。

40

【0008】

国際公開第2011/136903号は、ゼオライト触媒と、二量体の生成物よりも単量体の生成物の方に高い選択性を有する立体障害ルイス塩基との組み合わせを使用することによって分岐型脂肪酸を製造する方法に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

我々は、単分岐脂肪酸が多分岐脂肪酸に勝る重要な利点を有し得ることを発見した。前

50

述の先行技術文献は、単分岐及び多分岐脂肪酸に関して記載がない。これらの先行技術文献は、高度の単分岐脂肪酸が製造され得ることは開示していない。したがって、高度の単分岐脂肪酸、即ち、高濃度の単分岐脂肪酸及び低濃度の多分岐脂肪酸を含む組成物を製造する方法が必要である。

【0010】

我々は現在、前述の問題の少なくとも1つを軽減する又は実質的に克服する単分岐脂肪酸の製造方法を開示する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本願発明は、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程、

(ii) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(iii) 任意に、工程(i)又は(ii)の反応生成物を水素化する工程、及び

(iv) 工程(i)、(ii)又は(iii)の反応生成物から組成物を得る工程、を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きい、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法を提供する。

【0012】

本願発明は、 $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きい組成物を製造するための、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルの異性化における、触媒としてのゼオライトの使用も提供する。

【0013】

本願発明は、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(A) (i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程、

(ii) 工程(i)の反応生成物と使用したゼオライトを分離する工程、

(iii) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(iv) 任意に、工程(ii)又は(iii)の反応生成物を水素化する工程、及び

(v) 工程(ii)、(iii)又は(iv)の反応生成物から組成物を得る工程、を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きく、かつ、

(B) 製造工程(A)の(i)～(v)を1回より多く繰り返し、前の反応サイクルの工程(A)の(ii)から得られる使用したゼオライトを含有するゼオライトを使用することを含む、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法をさらに提供する。

【0014】

本願発明は、 $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きい組成物を製造する定常状態の方法を得るための、ゼオライト触媒の再利用方法をさらに提供する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本願発明で使用される不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルの原材料は、好ましくは、トリグリセリドオイルのような天然素材の材料であり、動物起源(例えば、獣油)、又は好ましくは植物起源のものであり得る。適当な脂肪酸は、ひまわり脂肪酸、大豆脂肪酸、オリーブ脂肪酸、菜種脂肪酸、亜麻仁脂肪酸、綿実脂肪酸、紅花脂肪酸、トールオイル脂肪酸及び獣脂オレイン(tallow olein)を包含する。オレイン酸、リノール酸、リノレ

10

20

30

40

50

ン酸、パルミトレイン酸、エルカ酸、及びエライジン酸のような相対的に純粋な不飽和脂肪酸を分離して使用してもよく、又は相対的に粗な不飽和脂肪酸の混合物を用いてもよい。不飽和脂肪酸成分は高オレイン酸のひまわり脂肪酸を含み得る。不飽和脂肪酸成分は部分的に水素化されていてもよい。例えば、不飽和脂肪酸成分は、部分的に水素化されたオリーブオイル又はオリーブ脂肪酸を含み得る。

【 0 0 1 6 】

本願明細書における本願発明の特徴に対する言及を、本願発明の方法及び／又は使用に適用できる。本願明細書で述べる脂肪酸に対する言及は、そのアルキルエステルも含む。したがって、本願明細書で述べる総炭素数 10 ~ 26 の不飽和脂肪酸のアルキルエステルは、開始材料として使用され得る。アルキル部は総炭素数の半分までであり得るが、通常、1 ~ 3、好ましくは、1つの炭素原子である。アルキルエステルの具体例は、不飽和脂肪酸の、メチルエステル、エチルエステル及びプロピルエステルを含み、メチルエステルが好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

アルキルエステルの混合物が開始材料として使用される場合、該混合物は、本願明細書で述べる不飽和脂肪酸の少なくとも1つのアルキルエステルを含む。具体的には、これらの不飽和脂肪酸の1つ以上のアルキルエステルの混合物、又はこれらの不飽和脂肪酸及び飽和脂肪酸の少なくとも1つのアルキルエステルを含む混合物である。混合物の場合、本願明細書で述べる不飽和脂肪酸のアルキルエステルの含有量は、好ましくは50質量%より大きく、より好ましくは80質量%より大きく、特に90質量%より大きい。

20

【 0 0 1 8 】

不飽和脂肪酸の開始材料は、 $C_{12} \sim C_{24}$ の脂肪酸、好ましくは $C_{14} \sim C_{22}$ の脂肪酸、より好ましくは $C_{16} \sim C_{22}$ の脂肪酸、特に C_{18} 又は C_{22} の脂肪酸、特に好ましくは C_{18} の脂肪酸を適切に含む。脂肪酸の開始材料は、存在する脂肪酸の総質量に基づき、前述した炭素鎖の範囲又は数に入る脂肪酸を、70質量%より多く、好ましくは80質量%より多く、より好ましくは90質量%より多く、特に95質量%より多く、特に好ましくは97質量%より多く適切に含む。

【 0 0 1 9 】

不飽和脂肪酸の開始材料は、存在する脂肪酸の総質量に基づき、(i) 不飽和脂肪酸を、70質量%より多く、好ましくは75質量%より多く、より好ましくは80 ~ 99質量%の範囲、特に85 ~ 97質量%、特に好ましくは90 ~ 95質量%；及び／又は(ii) 飽和脂肪酸を、30質量%未満、好ましくは25質量%未満、より好ましくは1 ~ 20質量%の範囲、特に3 ~ 15質量%、特に好ましくは5 ~ 10質量%の範囲で適切に含む。

30

【 0 0 2 0 】

不飽和脂肪酸成分は、少なくとも1つのエチレン系二重結合を含むが、2つ又は3つの二重結合を含み得る。不飽和脂肪酸成分は、存在する不飽和脂肪酸の総質量に基づき、(i) 二重結合を1つ有する脂肪酸を、50質量%より多く、好ましくは60質量%より多く、より好ましくは80 ~ 100質量%の範囲、特に85 ~ 98質量%、特に好ましくは90 ~ 95質量%；及び／又は(ii) 二重結合を2つ又は3つ、好ましくは2つ有する脂肪酸を、50質量%未満、好ましくは40質量%未満、より好ましくは0 ~ 20質量%の範囲、特に2 ~ 15質量%、特に好ましくは5 ~ 10質量%の範囲で適切に含む。

40

【 0 0 2 1 】

ゼオライト触媒は、脂肪酸開始材料の質量に基づき、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは0.1 ~ 2質量%の範囲、特に0.3 ~ 1.5質量%、特に好ましくは0.5 ~ 1質量%の範囲の濃度で適切に使用される。

【 0 0 2 2 】

本願発明の1つの利点は、ゼオライトが、再生成に供されることなしに、何度も直接的に再利用され得るという点である。「再利用」とは、再生成に供されることなしに、1回以上の反応サイクル後に触媒として使用されるという意味である。「再生成」とは、ゼオ

50

ライトの分離後に、溶媒による洗浄、及び／又は、空気中もしくは不活性雰囲気中又は酸性溶液中での加熱、及び乾燥といった処理が続くという意味である。

【 0 0 2 3 】

本願発明の好ましい実施形態において、ゼオライトは、反応生成物からの簡単な分離、例えば、濾過又は遠心分離後の多様な再利用を許容する。驚くべきことに、再利用でゼオライトの活性はほとんど損なわれない。したがって、ゼオライトは、1回、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上、特に4回以上、及び特に好ましくは5回以上、適切に再利用され得る。我々は驚くべきことに、ゼオライト（3回の反応サイクル）の2度の再利用後、ほぼ無制限又は連続的な再利用を可能にする定常状態が効果的に達成され得ること、即ち、バッチ又は連続プロセスにおいて使用され得ることを見出した。定常状態は触媒活性の保持によって示される。

10

【 0 0 2 4 】

したがって、ゼオライト触媒は、3度、好ましくは4度、より好ましくは5度、特に6度、特に好ましくはさらに続く再利用後に、その触媒活性を、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、特に少なくとも97%、特に好ましくは少なくとも99%保持している。

【 0 0 2 5 】

ゼオライトの活性は本願明細書で述べられるように決定される。再利用したゼオライトの活性の損失は、ゼオライトの2度目の再利用で得られるのと同じ転換度合を達成するのに要する時間の増加として測定される。ゼオライト活性は、活性の保持力をパーセンテージとして表される。活性の保持力が100%とは、同じ転換度合が、ゼオライトの2度目の再利用に関して同じ期間の間に生じるという意味である。

20

【 0 0 2 6 】

1つの実施形態において、ゼオライトは、新品（未使用）又は再生したゼオライトを全く添加せずに、又は有意量添加することなく再利用される。したがって、最初の反応サイクル後、用いられるゼオライト触媒は、存在するゼオライトの総（乾燥）質量に基づき、（i）使用した触媒を、95質量%より多く、好ましくは96質量%より多く、より好ましくは97質量%より多く、特に98質量%より多く、特に好ましくは99質量%より多く；及び／又は（ii）新品又は再生したゼオライトを、5質量%未満、好ましくは4質量%未満、より好ましくは3質量%未満、特に2質量%未満、特に好ましくは1質量%未満適切に含む。

30

【 0 0 2 7 】

通常の方法において、いくつかのゼオライト触媒は、回収の間に失われるので、いくらかの新品又は再生したゼオライトが、ゼオライト濃度を維持するために、再利用した触媒に加えられることが必要になるであろう。したがって、最初の反応サイクル後、用いられるゼオライト触媒は、存在するゼオライトの総（乾燥）質量に基づき、（i）使用した触媒を、95質量%又はそれ未満、好ましくは90質量%又はそれ未満、より好ましくは70～86質量%の範囲、特に75～84質量%、特に好ましくは78～82質量%；及び／又は（ii）新品又は再生したゼオライトを、5質量%又はそれより多く、好ましくは10質量%又はそれより多く、より好ましくは14～30質量%の範囲、特に16～25質量%、特に好ましくは18～22質量%の範囲で適切に含む。

40

【 0 0 2 8 】

1つの実施形態において、異性化反応は、0.5～16時間、好ましくは1～12時間、より好ましくは2～10時間、特に3～8時間、及び特に好ましくは4～6時間にわたって適切に行われる。

【 0 0 2 9 】

異性化反応は、150～350、好ましくは200～300、より好ましくは225～280、特に250～270、及び特に好ましくは255～265で適切に実施される。前記反応は、例えば、オートクレーブのような、密閉系であって、加圧され得る系で実施されてもよい。適切な圧力は2～50 kg f / cm²である。反応混合物は、

50

窒素又は水素、好ましくは窒素のようなガスでフラッシュされ、加圧され得る。密閉系の使用は、触媒中に含有されているものを含む、水、アルコール及び系中の他の低沸点物質の気化を防ぐであろう。

【0030】

本願発明で使用されるゼオライト異性化触媒は、結晶性アルミノケイ酸塩であり、好ましくは、一般式、 $M^{n+}_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y(y > x)]$ を有し、ここで、MはIA（水素を含む）又はIIA族の金属カチオンであり、nは金属の原子価である。ゼオライトは、共有する酸素原子によって共に架橋した、 SiO_4 及び AlO_4 四面体の微孔網目状構造を適切に含む。アルミニウムは、 AlO_4 四面体上の、 H^+ 又は他のカチオン、例えば、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} によって相殺され得る、過剰な負電荷をもたらし3+の原子価を有する。Mが水素の場合、材料はブレンステッド酸であり、一方、Mが、例えばセシウムの場合、材料は塩基である。加熱すると、ブレンステッド酸の水酸基は縮合して、ルイス酸部位として作用する、配位的に不飽和なAlを生成する。酸の強度、酸部位の密度及び分布、並びにブレンステッド対ルイスの酸性度は、骨格のアルミニウムのレベルによって決められる。シリカ/アルミナの比率は、あるクラスのゼオライトについて、蒸気の下もしくは非存在下の制御された焼成、任意に、続く、生じた余分な骨格のアルミニウムの抽出、又は例えば、アンモニウムヘキサフルオロシリケートを用いる化学的処理のいずれかによって変化し得る。あるいはまた、前記比率は、反応物の化学量論を変化させることにより製造段階で所定の範囲内に制御され得る。本願発明で使用されるゼオライトは、触媒のシリカ/アルミナ比が、好ましくは3～300の範囲、より好ましくは5～200の範囲、及び特に好ましくは10～100の範囲である。前記比は原子吸光光度計により容易に決定することができる。

【0031】

1つの実施形態において、ゼオライト触媒は「線形多孔構造」を有し、ここで、孔は、少なくとも線形の連続的な通路、並びに孔と触媒表面との間の遷移部（transition）の孔口（pore mouths）によって形成される。加えて、ゼオライトは、細孔構造内又は孔口中の二量化及びコークス生成を抑制するのに十分に小さく、かつ、孔及び孔口から外へ分岐鎖脂肪酸又はそのエステルの拡散を許容するのに十分に大きい孔を有することが好ましい。ゼオライトの最も大きいチャンネルの平均孔サイズは、4～9の範囲が好ましく、4～7の範囲がより好ましい。ゼオライトは、追加のより大きな空洞を有さないことが好ましい。このようなゼオライトは、「中位又は中間孔サイズのゼオライト」に属し、具体例として、フェリエライト、スティルバイト、モルデナイト、及び/又はβ、L型のゼオライトを含む。フェリエライト型のゼオライトは、特に好ましく、その使用は、驚くべきことに、高濃度の単分岐脂肪酸及び低濃度の多分岐脂肪酸の製造をもたらす得る。

【0032】

孔の位相幾何学に加えて、ゼオライト材料の形態論及び/又は結晶サイズもまた重要となり得る。結晶形態論は、結晶径及び結晶深さ、例えば、最大の結晶径（L）及び最大の結晶深さ（D）を測定することによって的確に定量化され得る。これらは、走査型電子顕微鏡（SEM）及び/又は透過型電子顕微鏡（TEM）、例えば、国際公開第91/06367号で述べられているようなものの組み合わせを使用して測定され得る。L/D比（結晶アスペクト比）は、好ましくは8より大きく、より好ましくは10より大きく、特に15～40の範囲、特に好ましくは20～30の範囲である。

【0033】

1つの特に適当なタイプのフェリエライトゼオライトは、1方向に10員環（10-MR）のチャンネル、他の方向に9員環又は9員環未満の交差するチャンネルを含む。このようなゼオライト触媒において、交差部には余計な空洞は全くない。フェリエライトは[010]面に平行な8-MRチャンネルと相互接続される[001]面に平行な10-MRチャンネルからなる2次元の孔システムによって特徴づけられる。追加的に、6員環によって形成される小さなチャンネルが存在する。10-MR及び8-MRの両方のチャンネルは、各々、4.2×5.4及び3.5×4.8の寸法を備える楕円形である（Meier, WM; Ols

on, DH; Baerlocher, Ch, Atlas of Zeolite Structure Types, 4th revised ed.; Elsevier; London, 1996; p106参照)。特に好ましいゼオライト触媒は、C P 9 1 4 C (N H₄⁺型、例、ゼオリスト (Zeolyst)) である。本願発明による C P 9 1 4 C の使用は、驚くべきことに、とても高濃度の単分岐脂肪酸及びとても低濃度の多分岐脂肪酸の製造をもたらす得る。

【 0 0 3 4 】

加えて、上記の好ましい種類に近い構造を有するゼオライトは、当業者に公知の方法を使用して、所望の細孔構造に変形させてもよい。例えば、より小さい孔サイズを備えるチャネルを有するゼオライトは、水素によりアルカリ (土類) 金属を置換することによって拡張させることができるし; あるいはまた、より大きな孔サイズを備えるゼオライトは、より大きいアルカリ土類金属のような、より大きなイオンでアルカリ金属を置換することによって減少させることができる。

10

【 0 0 3 5 】

上記のようなゼオライトを、合成後、種々の後処理を使用して変性してもよい。唯一の方法ではないが代表的なものは、シリケーション (例えば、ジ - トリメチルシリルアミンの処理による (Catalysis Letters 3 (1989) 49-52) 又はシュウ酸 (Catalysis Letters 53 (1998) 125-129) による外表面の不動態化である。外表面を失活させる二量体 (これはゼオライト表面の S i / A l 比を 1 0 未満に減少させる。) の形成を減少させる方法が最も適当である。

【 0 0 3 6 】

20

ゼオライト中のカチオンがプロトンであることが触媒活性の観点から好ましいが、カリウム、アンモニウム又は類似タイプのゼオライトは、イオン交換又は焼成のような適用な方法によってプロトン型に、部分的に又は完全に転換された後に使用され得る。

【 0 0 3 7 】

本願明細書で述べるゼオライトは、異性化反応で使用される唯一の触媒であることが好ましく、即ち、好ましくは、共触媒は使用されず、異性化触媒はゼオライト、好ましくはフェリエライトからなる。好ましくは、本願発明の方法及び / 又は使用において、異性化触媒はゼオライトからなる。好ましくは、本願発明の方法及び / 又は使用において、ゼオライトはフェリエライトである。

【 0 0 3 8 】

30

特に、ルイス塩基は、共触媒として使用されず、及び / 又は異性化反応混合物中に存在しない。好ましくは、本願発明の方法及び / 又は使用において、異性化反応混合物はルイス塩基を含まない。

【 0 0 3 9 】

仮に存在する場合、ルイス塩基は、立体障害ルイス塩基、即ち、ゼオライトの内部の細孔構造に入ることができない十分なサイズを有するルイス塩基であり得る。ルイス塩基は、窒素、リン、酸素又は硫黄原子、より好ましくは窒素又はリン原子、特にリン原子のような少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでもよい。ルイス塩基は、アミン又はホスフィン、特に有機アミン又は有機ホスフィン、特に好ましくはトリフェニルホスフィンであってもよい。驚くべきことに、本願発明による方法は、本願明細書で定義するルイス塩基の不存在下で、二量体又はオリゴマーの生成物よりはむしろ単量体の生成物の方に高い選択性を示し、及び / 又は高濃度の単分岐脂肪酸と低濃度の多分岐脂肪酸とを製造する。

40

【 0 0 4 0 】

異性化反応は、水又は低級アルコールの存在下で実施されてもよい。これは、開始材料の脱水又は脱アルコールによる酸無水物の形成を抑制することである。開始材料が不飽和脂肪酸の場合には水を添加することが好ましく、開始材料が不飽和脂肪酸のエステルの場合にはアルコールを添加することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

使用される低級アルコールは、1 ~ 3 個の炭素原子を適切に含み、メタノール、エタノール及びプロパノールが好ましい。低級アルコールは、好ましくは、脂肪酸エステルの開

50

始材料のアルキル基と同じものを有することが好ましい。

【0042】

異性化反応から得られる組成物は、高濃度の（適切には60質量%より多く、好ましくは65質量%より多く、より好ましくは70質量%より多い）分岐鎖不飽和脂肪酸、又はそのアルキルエステルを含む。組成物は、相対的に低濃度（適切には15質量%未満、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満）の、ダイマー酸及びトリマー酸のようなポリマー脂肪酸も含み、これらは、例えば、適当な温度、例えば、230 までの温度での真空蒸留によって除去され得る。水素化工程を用いる場合、ポリマー脂肪酸は水素化後に除去され得る。

【0043】

10

分岐鎖不飽和脂肪酸は、単分岐不飽和脂肪酸及び多分岐不飽和脂肪酸の両方の混合物を含む。単分岐不飽和脂肪酸及び多分岐不飽和脂肪酸は、水素化によって、単分岐飽和脂肪酸及び多分岐飽和脂肪酸に転換され得る。

【0044】

単分岐（不飽和及び／又は飽和）脂肪酸は、単独のアルキル側枝を含み、一方で、多分岐（不飽和及び／又は飽和）脂肪酸は、2つ又はそれ以上のアルキル側枝を含む。単分岐及び／又は多分岐脂肪酸のアルキル側枝は、最も長い直鎖の炭素原子に直接結合され、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、又はそれらの組み合わせである。好ましい実施形態において、側枝基の内、(i) 75モル%超、より好ましくは85モル%超、特に90～98モル%の範囲、特に好ましくは93～96モル%の範囲がメチル基であり；及び／又は側枝基の内、(ii) 25モル%未満、より好ましくは15モル%未満、特に2～10モル%の範囲、特に好ましくは4～7モル%の範囲がエチル基及び／又はプロピル基である。

20

【0045】

単分岐及び／又は多分岐脂肪酸は、 $C_{12} \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_{14} \sim C_{22}$ 、より好ましくは $C_{16} \sim C_{22}$ 、特に C_{18} 又は C_{22} 、特に好ましくは C_{18} の脂肪酸を適切に含む。単分岐及び／又は多分岐脂肪酸は、存在する単分岐及び／又は多分岐脂肪酸の総質量に基づき、前述の炭素鎖範囲内に入る脂肪酸を、70質量%より多く、好ましくは80質量%より多く、より好ましくは90質量%より多く、特に93質量%より多く、特に好ましくは95質量%より多く適切に含む。

30

【0046】

異性化反応から得られる組成物中の多分岐脂肪酸に対する単分岐脂肪酸の質量比は、(i) 適切には8より大きく、好ましくは10より大きく、より好ましくは12より大きく、特に14より大きく、特に好ましくは15より大きく、及び／又は(ii) 適切には100より小さく、好ましくは50より小さく、より好ましくは40より小さく、特に30より小さく、特に好ましくは20より小さい。

【0047】

組成物中に存在する単分岐及び多分岐脂肪酸の総質量に基づき、組成物中の単分岐脂肪酸の濃度は、(i) 適切には85質量%又はそれより多く、好ましくは88質量%又はそれより多く、より好ましくは90質量%又はそれより多く、特に92質量%又はそれより多く、特に好ましくは94質量%又はそれより多く、及び／又は、組成物中の多分岐脂肪酸の濃度は、(ii) 適切には15質量%又はそれより少なく、好ましくは12質量%又はそれより少なく、より好ましくは10質量%又はそれより少なく、特に8質量%又はそれより少なく、特に好ましくは6質量%又はそれより少ない。

40

【0048】

転換割合、即ち、異性化反応中で反応する不飽和脂肪酸開始材料の質量%が、適切には75質量%より多く、好ましくは80質量%より多く、より好ましくは85質量%より多く、特に88～98質量%の範囲、特に好ましくは90～95質量%の範囲である。

【0049】

ゼオライト触媒は、異性化反応の反応生成物から、例えば、濾過、好ましくは、カート

50

ンデプスフィルター (carton depth filter) を備える加圧濾過ユニットを使用する濾過によって分離され、好ましくは、本願明細書で述べるように再利用され得る。

【 0 0 5 0 】

異性化反応の反応生成物は、任意に、例えば、標準的な水素化触媒、特に、金属水素化触媒を使用する方法といった公知の方法により、オートクレーブ中で水素化される。水素化用触媒は周知であり、均一系又は不均一系 (例えば、基質 (substrate) とは異なる相、典型的には固相中に存在する) であり得る。他の有益な水素化触媒は、ニッケル、銅、パラジウム、白金、モリブデン、鉄、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、亜鉛又はコバルトを含み、特に亜鉛を含む。触媒の組み合わせも使用され得る。二元金属触媒、例えば、パラジウム - 銅、パラジウム - 鉛、ニッケル - 亜クロム酸塩を使用し得る。

10

【 0 0 5 1 】

金属水素化触媒は、他の金属であってもよく、他の金属でなくてもよい促進剤と共に利用され得る。促進剤を有する典型的な金属触媒は、例えば、促進剤として硫黄もしくは銅を有するニッケル；促進剤としてクロムもしくは亜鉛を有する銅；促進剤としてクロムを有する亜鉛；又は促進剤として銀もしくはビスマスを含むカーボンに付着したパラジウムを含む。

【 0 0 5 2 】

1つの実施形態において、活性状態に対して水素で化学的に還元されるニッケル触媒が、水素化触媒として使用され得る。担持されたニッケル水素化触媒の商業的な実例としては、「ナイソファクト (Nysofact)」、「ナイソセル (Nysosel)」、及び「N I 5 2 4 8 D」(例えば、エンゲルハルト社 (Engelhard Corporation) 製) といった商品名に基づいて入手可能なものを含む。他の担持されたニッケル水素化触媒は、「プリキャット (pricat) 9 9 1 0」、「プリキャット 9 9 2 0」、「プリキャット 9 9 0 8」及び「プリキャット 9 9 3 6」(例えば、ジョンソン マッセイ (Johnson Matthey)) といった商品名に基づいて入手可能なものを含む。

20

【 0 0 5 3 】

金属触媒は、水素化反応 (スラリー相の環境) 中で微細な分散液として使用されてもよい。例えば、いくつかの実施形態において、担持されたニッケル触媒の粒子は、硬化トリアシルグリセリド、食用油、又は獣脂を含む保護媒体中に分散される。担持されたニッケル触媒は、ニッケルが約 2 2 質量 % のレベルで保護媒体中に分散されてもよい。

30

【 0 0 5 4 】

水素化触媒は、固体の担体に含浸されてもよい。いくつかの有益な担体は、カーボン、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア及びジルコニアを含む。担持される触媒の例としては、カーボンもしくはアルミナ担体に付着した、パラジウム、白金、ロジウムもしくはルテニウム；マグネシア、アルミナもしくはジルコニア担体に付着したニッケル；硫酸バリウム担体に付着したパラジウム；又はシリカ担体に付着した銅を含む。

【 0 0 5 5 】

水素化触媒は、担持されたニッケル触媒又はスポンジニッケル型触媒であってもよい。いくつかの実施形態において、該触媒は、担体に付与された、活性状態に水素で化学的に還元されたニッケル (即ち、還元ニッケル) を含む。該担体は、多孔シリカ (例えば、珪藻土 (kieselguhr)、滴虫土、珪藻土 (diatomaceous earth)、又はケイ質土) 又はアルミナを含み得る。これらの触媒は、ニッケルのグラム当たり、高いニッケル表面積によって特徴づけられ得る。

40

【 0 0 5 6 】

担持されるニッケル触媒は、米国特許第 3 3 5 1 5 6 6 号明細書に記載されるタイプのものであり得、これは、安定化した高度のニッケル表面積が、好ましくは、グラム当たり $45 \sim 60 \text{ m}^2$ であり、総表面積がグラム当たり $225 \sim 300 \text{ m}^2$ である、固体ニッケル - シリカを含む。これらの触媒は、活性化触媒が、好ましくは、25 ~ 50 質量 % のニッケル及び 30 ~ 90 質量 % の総シリカ含量を含むような比率で、多孔シリカ粒子上にニ

50

ッケルハイドロシリケートなどの溶液からニッケル及びシリケートのイオンを沈殿させることによって調製され得る。粒子は、空气中、例えば、約300～約500で焼成し、次いで水素で還元することによって活性化され得る。

【0057】

高ニッケル含量の有益な触媒は、欧州特許出願公開第0168091号明細書に記載され、ここで、該触媒は、ニッケル化合物の沈殿によって作製される。可溶なアルミニウム化合物は、沈殿物を熟成させながら、沈殿したニッケル化合物のスラリーに添加される。得られる触媒前駆体の還元後、還元した触媒は、典型的には、全ニッケルのグラム当たり、90～150m²オーダーのニッケル表面積を有する。触媒は、好ましくは、ニッケル/アルミニウムの原子比が2～10の範囲であり、総ニッケル含有量が約66質量%より

10

【0058】

有益な高活性のニッケル/アルミナ/シリカ触媒は、欧州特許出願公開第0167201号明細書に記載される。該還元触媒は、触媒中の全ニッケルのグラム当たり、高度のニッケル表面積を有する。

【0059】

有益なニッケル/シリカ触媒は、米国特許第6846772号明細書に記載される。該触媒は、pH7.5超で、全部で少なくとも200分間、水性ニッケルアミンカーボネート溶液中で粒子状シリカ（例えば、珪藻土）のスラリーを加熱し、次いで、濾過、洗浄、乾燥、及び任意に焼成することで製造される。ニッケル/シリカ水素化触媒は、濾過特性

20

【0060】

水素化触媒は、開始材料の質量に基づき、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満、特に0.5～2質量%の範囲、特に好ましくは0.8～1.2質量%の範囲の濃度で適切に使用される。

【0061】

本願発明の方法によって製造される、分岐したC₁₀～C₂₆の脂肪酸又はそのエステルの収量は、適切には65質量%より多く、好ましくは70質量%より多く、より好ましくは75～98質量%の範囲、特に80～95質量%、特に好ましくは85～90質量%の範囲である。

30

【0062】

本願発明の方法によって製造される、単分岐のC₁₀～C₂₆の脂肪酸又はそのエステルの収量は、適切には60質量%より多く、好ましくは65質量%より多く、より好ましくは70～95質量%の範囲、特に75～90質量%、特に好ましくは80～85質量%の範囲である。

【0063】

本願発明の方法によって製造される組成物は、組成物の総質量に基づき、C₁₀～C₂₆の単分岐の脂肪酸、好ましくは、単分岐の飽和した脂肪酸を、(i)60質量%より多く、好ましくは65質量%より多く、より好ましくは70質量%より多く、特に73～85質量%の範囲、特に好ましくは75～80質量%の範囲で適切に含み、及び/又は、C₁₀～C₂₆の多分岐の脂肪酸、好ましくは、多分岐の飽和した脂肪酸を、(ii)適切には10質量%未満、好ましくは8質量%未満、より好ましくは6質量%未満、特に2～5質量%の範囲、特に好ましくは3～4質量%の範囲で適切に含む。好ましくは、本願発明の方法及び/又は使用は、組成物の総質量に基づき、C₁₀～C₂₆の単分岐脂肪酸を、65質量%より多く、より好ましくは70質量%より多く含み、及び/又は、C₁₀～C₂₆の多分岐脂肪酸を、8質量%未満、より好ましくは6質量%未満含む組成物を製造する。

40

【0064】

50

組成物中の多分岐脂肪酸に対する単分岐脂肪酸の質量比は、(i) 適切には8より大きく、好ましくは10より大きく、より好ましくは12より大きく、特に14より大きく、特に好ましくは16より大きく、及び/又は(ii) 適切には100より小さく、好ましくは50より小さく、より好ましくは40より小さく、特に30より小さく、特に好ましくは20より小さい。好ましくは、本願発明の方法及び/又は使用は、 $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が12より大きく、より好ましくは14より大きい組成物を製造する。

【0065】

組成物はまた、好ましくは、組成物の総質量に基づき、直鎖脂肪酸を、(i) 20質量%未満、より好ましくは15質量%未満、特に10質量%未満、特に好ましくは8質量%未満含み、及び/又は、直鎖脂肪酸を、(ii) 2質量%より多く、より好ましくは3質量%より多く、特に4質量%より多く、特に好ましくは5質量%より多く含む。

【0066】

組成物中の(分岐型及び/又は直鎖型)ラク톤の濃度は、組成物の総質量に基づき、適切には5質量%未満、好ましくは3質量%未満、より好ましくは2質量%未満、特に0.05~1.5質量%の範囲、特に好ましくは0.1~1質量%の範囲である。

【0067】

好ましくは、本願発明の方法及び/又は使用は、組成物の総質量に基づき、直鎖状脂肪酸を20質量%未満含み、及び/又はラク톤を3質量%未満含む組成物を製造する。

【0068】

組成物は、好ましくは、(i) 145~210 mg KOH/g、より好ましくは160~205 mg KOH/g、特に175~200 mg KOH/g、特に好ましくは185~195 mg KOH/gの(本願明細書で記載されるように測定される)酸価を有し、及び/又は(ii) 165~220 mg KOH/g、より好ましくは175~210 mg KOH/g、特に185~200 mg KOH/g、特に好ましくは190~195 mg KOH/gの(本願明細書で記載されるように測定される)鹼化価を有し、及び/又は(iii) 10 g/100 g未満、より好ましくは5 g/100 g未満、特に1.0~3 g/100 g、特に好ましくは1.5~2 g/100 gの(本願明細書で記載されるように測定される)不鹸化量を有し、及び/又は(iv) 3 gヨウ素/100 g未満、より好ましくは1 gヨウ素/100 g未満、特に0.05~0.5 gヨウ素/100 g、特に好ましくは0.1~0.2 gヨウ素/100 gの(本願明細書で記載されるように測定される)ヨウ素価を有し、及び/又は(v) 15~35、より好ましくは20~30、特に25~28、特に好ましくは26~27の範囲の(本願明細書で記載されるように測定される)曇点を有し、及び/又は(vi) 20~35、より好ましくは25~32、特に27~30、特に好ましくは28~29の範囲の(本願明細書で記載されるように測定される)凝固点を有し、及び/又は(vii) 100ハーゼン単位未満、より好ましくは50ハーゼン単位未満、特に40ハーゼン単位未満、特に好ましくは25ハーゼン単位未満の(本願明細書で記載されるように測定される)色数を有する。

【0069】

本願発明の特に驚くべき特徴は、上記で定義した組成物が、(i) 異性化、(ii) 異性化触媒の分離、及び任意に、ゼオライトの再利用、(iii) ポリマー脂肪酸の除去、(iv) 水素化、並びに(v) 水素化触媒の分離、を含む工程又はこれらからなる工程によって得られるという点である。前記工程の順序が好ましいが、変えても構わない。

【0070】

本願発明を次の限定されない実施例で説明する。

【0071】

本願明細書において、次の試験方法が使用されている。

【0072】

(i) 酸価

酸価を、A . O . C . S . 公定法の T e 1 a - 6 4 (1 9 9 7 年再承認) を使用して測定し、サンプル 1 g 中のフリーの脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの m g の数値として表した。

【 0 0 7 3 】

(i i) 鹼化価

鹼化価を、A . O . C . S . 公定法の T l 1 a - 6 4 (1 9 9 7 年) を使用して決定し、所定の条件下、サンプル 1 g と反応する水酸化カリウムの m g の数値として定義した。

【 0 0 7 4 】

(i i i) 不鹼化価

不鹼化価を、A . O . C . S . 公定法の C a 6 b - 5 3 (1 9 8 9 年) を使用して測定した。

【 0 0 7 5 】

(i v) ヨウ素価

ヨウ素価を、ウィイス法 (A . O . C . S . 公定法の T g 1 - 6 4 (1 9 9 3 年)) によって決定し、規定された試験条件下、1 0 0 g のサンプルに吸収されるヨウ素の g の数値として表した。

【 0 0 7 6 】

(v) 曇点

曇点を、A . O . C . S . 公定法 (C c 6 - 2 5) によって測定した。

【 0 0 7 7 】

(v i) 凝固点

凝固点を、A . O . C . S . 公定法 (C c 1 2 - 5 9) によって測定した。

【 0 0 7 8 】

(v i i) 色数

色数を、ハーゼン単位の色数規定法 (P t - C o スケール) 、 I S O 2 2 1 1 (1 9 7 3) を使用して決定した。

【 0 0 7 9 】

(v i i i) 脂肪酸組成物

脂肪酸組成物 (鎖長、飽和 / 不飽和、直線状 / 分岐型) を、I S O 5 5 0 8 法 : 1 9 9 0 (E) 動物性及び植物性の脂肪及び油 - 脂肪酸のメチルエステルのガスクロマトグラフィーによる分析を使用する、ガスクロマトグラフィーを用いて決定した。

【 0 0 8 0 】

(i x) ゼオライト活性

i) 高オレイン酸のひまわり脂肪酸 1 0 0 0 g 、新品又は再生したゼオライト 5 0 g 及び水 1 0 g を、1 . 8 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を、窒素で 3 回フラッシュし、窒素と共に 1 バールに加圧した。反応混合物を 2 6 0 に加熱した。4 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、濾紙を使用して濾過した。得られた濾液を、マイクロ水素化 (microhydrogenation) 後に分析し、転換度を測定した。

【 0 0 8 1 】

i i) 最初の反応混合物から濾過によって回収されたゼオライトを使用したことを除き、i) の手順を繰り返した。この使用したゼオライトを、単独で使うことが可能であったし、又は所定量、例えば、全ゼオライトの 2 0 質量 % の、追加の新品又は再生したゼオライトと共に使用することが可能であった。反応時間は 5 時間であった。

【 0 0 8 2 】

i i i) i i) の反応混合物から回収されたゼオライトを使用したことを除き、i i) の手順を繰り返した。反応時間は 6 時間であった。

【 0 0 8 3 】

i v) i i i) の反応混合物から回収されたゼオライトを使用したことを除き、i i i) と同じ転換割合 (反応される同じ質量 % の不飽和脂肪酸開始材料) が達成されるまで、

10

20

30

40

50

合計 y 時間 $i i i$) の手順を繰り返した。ゼオライト活性の保持力 (%) = $6 / y \times 100$ である。

【 0 0 8 4 】

$v) i v$) の手順を、前の工程から回収されたゼオライトを使用して、何回かさらに繰り返した。

【実施例】

【 0 0 8 5 】

実施例 1

C 1 6 : 0 を 2 . 6 %、C 1 8 : 0 を 2 . 6 %、C 1 8 : 1 を 8 1 . 6 %、及び C 1 8 : 2 を 8 . 8 % 含む、部分的に水素化されたオリーブオイル 1 0 0 0 g、H - フェリエライト (C P 9 1 4 C (例、ゼオリスト)、空气中 5 0 0 で焼成された) 5 0 g、及び水 1 0 g を 1 . 8 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、窒素と共に 1 バールに加圧した。反応混合物を 2 6 0 に加熱した。5 . 5 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、濾紙を使用して濾過した。得られた濾液を分析した。該濾液は次の組成を有していた。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

成分	質量%*
C 1 4 分岐	0 . 5
C 1 6 分岐	0 . 6
C 1 8 多分岐	4 . 5
C 1 8 単分岐	5 8 . 7
C 2 0 分岐	2 . 1
C 2 2 分岐	0 . 1
直鎖 C 1 6	3 . 0
直鎖 C 1 8	1 0 . 0
ラクトン (分岐+直鎖)	6 . 2
脱カルボキシル化 (Decarboxylated) 二量体	1 . 3
二量体	9 . 9
三量体	1 . 3

* マイクロ水素化後に分析した

【 0 0 8 7 】

次いで、反応生成物を 2 3 0 に真空蒸留し、二量体 / 三量体の留分を除去した。

【 0 0 8 8 】

実施例 2

高オレイン酸のひまわり脂肪酸 1 0 0 0 g、H - フェリエライト (C P 9 1 4 C (例、ゼオリスト)、空气中 5 0 0 で焼成された) 2 5 g、及び水 6 . 8 g を、1 . 8 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、窒素と共に 1 バールに加圧した。反応混合物を 2 6 0 に加熱した。6 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、濾紙を使用して濾過した。得られた濾液を分析した。該濾液は次の組成を有していた。

【 0 0 8 9 】

【表 2】

成分	質量%*
C 1 4 分岐	0. 5
C 1 6 分岐	0. 1
C 1 8 多分岐	4. 3
C 1 8 単分岐	6 5. 1
C 2 0 分岐	1. 7
C 2 2 分岐	0. 1
直鎖 C 1 6	1. 7
直鎖 C 1 8	1 1. 0
直鎖 C 2 0	0. 2
C 1 8 : 1	0. 2
ラクトン (分岐+直鎖)	6. 3
脱カルボキシル化二量体	0. 6
二量体	7. 0
三量体	0. 6

* マイクロ水素化後に分析した

【 0 0 9 0 】

次いで、反応生成物を 2 3 0 に真空蒸留し、二量体 / 三量体の留分を除去した。

【 0 0 9 1 】

実施例 3

実施例 1 の蒸留した生成物 5 6 5 g 及び水素化触媒 8 . 6 g を、2 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、水素と共に 2 5 バールに加圧した。反応混合物を 2 3 0 に加熱した。1 0 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、必要に応じてシリカゲルのカラムを通して濾過した。得られた濾液を分析した。該濾液は次の組成を有していた。

【 0 0 9 2 】

【表 3】

成分	質量%
C 1 4 分岐	1. 0
C 1 6 分岐	0. 8
C 1 8 多分岐	6. 0
C 1 8 単分岐	7 0. 2
C 2 0 分岐	0. 2
C 2 2 分岐	0. 4
直鎖 C 1 6	3. 8
直鎖 C 1 8	1 4. 9

【 0 0 9 3 】

実施例 4

エルカ脂肪酸 1 0 0 0 g、H - フェリエライト (C P 9 1 4 C (例、ゼオリスト)、空气中 5 0 0 で焼成された) 5 0 g、及び水 1 0 g を、1 . 8 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、窒素と共に 1 バールに加圧した。反応混合物を 2 6 0 に加熱した。6 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、カートンデプスフィルターにかけて濾過した。得られた濾液を 2 3 0 に真空蒸留し、二量体 / 三量体の留分を

除去し、分析した。該濾液は次の組成を有していた。

【 0 0 9 4 】

【表 4】

成分	質量%*
C 1 6 分岐	0. 5
C 1 8 分岐	0. 4
C 2 0 分岐	6. 4
C 2 2 多分岐	3. 2
C 2 2 単分岐	6 6. 1
C 2 4 分岐	2. 1
直鎖 C 1 8	0. 1
直鎖 C 2 0	1. 9
直鎖 C 2 2	1 1. 6
ラクトン（分岐＋直鎖）	6. 7

* マイクロ水素化後に分析した

【 0 0 9 5 】

実施例 5

実施例 4 の生成物 5 0 0 g 及び水素化触媒 8 . 6 g を、2 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、水素と共に 2 5 バールに加圧した。反応混合物を 2 3 0 に加熱した。1 0 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、必要に応じてシリカゲルのカラムを通して濾過した。得られた濾液を分析した。該濾液は次の組成を有していた。

【 0 0 9 6 】

【表 5】

成分	質量%
C 1 6 分岐	0. 5
C 1 8 分岐	1. 0
C 2 0 分岐	7. 4
C 2 2 多分岐	3. 7
C 2 2 単分岐	6 9. 1
C 2 4 分岐	1. 5
直鎖 C 1 6	0. 4
直鎖 C 1 8	0. 4
直鎖 C 2 0	2. 3
直鎖 C 2 2	1 2. 7

【 0 0 9 7 】

実施例 6

i) 高オレイン酸のひまわり脂肪酸 1 0 0 0 g、H - フェリエライト 1 5 g、及び水 1 0 g を、1 . 8 L のオートクレーブに入れた。反応混合物を窒素で 3 回フラッシュし、窒素と共に 1 バールに加圧した。反応混合物を 2 6 0 に加熱した。4 時間後、反応混合物を 8 0 に冷却し、濾紙を使用して濾過した。

【 0 0 9 8 】

i i) 濾過によって最初の反応混合物から回収された H - フェリエライト 1 2 g 及び新品の H - フェリエライト 3 g を使用したことを除き、i) の手順を繰り返した。反応時間

は5時間であった。

【0099】

i i i) 濾過によって2回目の反応混合物から回収されたH - フェリエライト12g及び新品のH - フェリエライト3gを使用したことを除き、i i) の手順を繰り返した。反応時間は7時間であった。

【0100】

i v) 前の反応混合物から回収されたH - フェリエライトを使用し、数回、i i i) の手順を繰り返した。各ケースにおける反応時間は6時間であった。

【0101】

得られた濾液を分析し、転換度を測定した。

10

【0102】

【表6】

	新品の触媒	1回目の再利用	2回目の再利用	4回目の再利用	6回目の再利用	9回目の再利用
反応時間	4時間	5時間	7時間	6時間	6時間	6時間
転換率*	93%	91%	93%	89%	90%	87%

* マイクロ水素化後に分析した

20

【0103】

上述の実施例は、本願発明による方法及び使用の改良された特性を説明している。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1] - [16]に記載する。

[項目1]

単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程、

(i i) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(i i i) 任意に、工程(i)又は(i i)の反応生成物を水素化する工程、及び

(i v) 工程(i)、(i i)又は(i i i)の反応生成物から組成物を得る工程、を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きい、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法。

30

[項目2]

$C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きい組成物を製造するための、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルの異性化における、触媒としてのゼオライトの使用。

[項目3]

単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法であって、

(A) (i) ゼオライトを含む触媒の存在下、 $C_{10} \sim C_{26}$ の不飽和脂肪酸又はそのアルキルエステルを異性化する工程、

(i i) 工程(i)の反応生成物と使用したゼオライトを分離する工程、

(i i i) 任意に、ポリマー脂肪酸を除去する工程、

(i v) 任意に、工程(i i)又は(i i i)の反応生成物を水素化する工程、及び

40

(v) 工程(i i)、(i i i)又は(i v)の反応生成物から組成物を得る工程、を含み、前記組成物中の $C_{10} \sim C_{26}$ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する $C_{10} \sim C_{26}$ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が6より大きく、かつ、

50

(B) 製造工程 (A) の (i) ~ (v) を 1 回より多く繰り返し、前の反応サイクルの工程 (A) の (i i) から得られる使用したゼオライトを含有するゼオライトを使用することを含み、単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの製造方法。

[項目 4]

異性化触媒がゼオライトからなる、項目 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 5]

異性化反応混合物がルイス塩基を含まない、項目 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 6]

ゼオライトがフェリエライトである、項目 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 7]

C₁₀ ~ C₂₆ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する C₁₀ ~ C₂₆ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 1.2 より大きい、項目 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 8]

C₁₀ ~ C₂₆ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する C₁₀ ~ C₂₆ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 1.4 より大きい、項目 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 9]

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の C₁₀ ~ C₂₆ の単分岐脂肪酸が 6.5 質量% より多い、及び / 又は、C₁₀ ~ C₂₆ の多分岐脂肪酸が 8 質量% 未満である、項目 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 10]

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の C₁₀ ~ C₂₆ の単分岐脂肪酸が 7.0 質量% より多い、及び / 又は、C₁₀ ~ C₂₆ の多分岐脂肪酸が 6 質量% 未満である、項目 9 に記載の方法又は使用。

[項目 11]

組成物の総質量に基づき、前記組成物中の直鎖脂肪酸が 2.0 質量% 未満である、及び / 又は、ラクトンが 3 質量% 未満である、項目 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法又は使用。

[項目 12]

ゼオライトが再利用される工程 (B) を 3 回以上行う、項目 3 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

[項目 13]

使用したゼオライト触媒が、活性を少なくとも 9.0 % 保持している、項目 3 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

[項目 14]

使用したゼオライト触媒が、活性を少なくとも 9.5 % 保持している、項目 13 に記載の方法。

[項目 15]

C₁₀ ~ C₂₆ の多分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルに対する C₁₀ ~ C₂₆ の単分岐脂肪酸又はそのアルキルエステルの質量比が 6 より大きい組成物を製造する定常状態の方法を得るための、ゼオライト触媒の再利用方法。

[項目 16]

項目 1 又は 3 ~ 14 のいずれかに記載の方法によって得られる、組成物。

10

20

30

40

フロントページの続き

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

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 タニヤ ファン ベルゲン - ブレンクマン

オランダ国, エヌエル - 2 8 0 2 テーエヌ ハウダ, アルナウト ドロストカデ 2

(72)発明者 ネハール ラシディ

オランダ国, エヌエル - 2 2 8 4 アーデー レイスウェイク, プリンセス ベアトリクスラーン
1 2 7

(72)発明者 バスチアーン ウェルス

オランダ国, 3 9 9 4 ベーエル ハウテン, ロカールスポール 2 1

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 1 3 6 9 0 3 (W O , A 1)

特開平 0 7 - 3 0 9 8 0 1 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 2 0 4 5 9 8 (U S , A 1)

特表 2 0 0 3 - 5 2 5 9 2 2 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 7 6 6 8 1 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 4 0 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C