ジアルキルフタレートの製造に就て

Preparation of Dialkylphthalates

藤 井 了 堅

Ryoken Fujii

緒 言

可塑劑として現在知られているフタル酸エステルは数多いが、我國ではジメチルー、ジエチルー及びジブチルフタレートの3種が生産され實用に供せられて來た。之等は醋酸纖維素や硝酸纖維素等の可塑劑其の他に用いられるが、最近の我國の生産量は第1表に見られるようにその量は少い。同じ表に示した米國のそれに較べて、全

第1表 ジアルキルフタレートの生産実績(單位t)

	日本(1948年)	米國(1947年)
ジメチルフタレート	25.3	800
ジエチルフタレート	126.4	3,640
ジブチルフタレート	38.8	9,850
ジオクチルフタレート	0	13,600

く著しい開きのあることを知るのである。鹽化ビニル樹脂の可塑劑として極めて優れた性質を持つジオクチルフタレートも、愈々我國で工場生産されようとしているが米國に於ては第1表に示したように、既に年間13,600tも生産されているのであつて、驚かざるを得ない。筆者はこれから以上のジアルキルフタレートの製造に就て、簡単に述べようと思うのであるが、主原料に就ては現在

我國で工業的に製造されている無水フタル酸と、炭素數5以下のアルコール即ちメチルー、エチルー、ブチルー及びアミルアルコールの製法には觸れず、今日我國でもその製法が問題になりつゝある炭素數6以上の高級アルコール、特にオクチルアルコールの製法を述べた後、フタレートの製造法に就て述べることにする。

高級アルコールの合成

a. 一酸化炭素と水素とから、高温高壓下接觸的に高級アルコールが生成する反應は、最初生成したフォルムアルデヒドから出發して順次アルドール縮合、脱水及び水素添加を繰返して次第に高級のアルコールを生成する反應と考えられるのであつて、實際にこの方法で得られるアルコールは、低級なものから次第に高級なものを含む混合物である。R. Taylor 氏の報告で比較されている高級アルコールを含む生成アルコールの組成を見ると(第2表参照)、この點が明らかに判り、希望する高級アルコール特に C_8 以上のアルコールを選択的に製造することの困難さが窺われる。此の種の合成法で最近我國でも東洋高壓でヘキシルアルコールが得られるようになったことが報ぜられている。

第2表 粗生成物 1kg 中のアルコール量(g)

触 媒	CuO-MnO-CoS	MnO-Cr ₂ O ₃ -Rb ₂ O	ZnO-MnO-K ₂ O-CoO
アルコ ー ル			
メ チ ル	220	420	198
エ チ ル	200	12	86
n-ブ ロ ビ ル	50	43	17
i-ブ チ ル	3	69	11
n-ブ チ ル	16	—	4
2-メチルブチル	2	8	1.5
n-ア ミ ル	6	—	1
2-メチルアミル	—	6.5	—
n-ヘ キ シ ル	2	—	—
n-ヘ ブ チ ル	<1	—	—
残 渣	1	89	1.5

b. 次に低級アルコールを原料とする接觸合成法がある。即ちアルミナを擔體とした銅觸媒 (35g) に炭酸カリ (20g) を加えたものの存在で、エチルアルコールを100ポンドの水素加壓下に 200°C に加熱し、その65%をブチルアルコールに、17%をヘキシルアルコールに、14%を更に高級のアルコールに縮合せしめた方法⁽⁴⁾や、n-ブチルアルコール 358 部を、50% 苛性ソーダ水溶液23部と 117~120°C で加熱反應せしめた後、1部の亜鉛末を加えて加壓下 (初壓63ポンド) に 180°C に23時間加熱し、約37%の收率で2-エチルヘキシルアルコールを得た方法⁽⁵⁾が挙げられる。又 C. Weizmann, E. Bergmann 及び L. Haskelberg 氏等⁽⁶⁾や又近くは岩倉氏の研究は、n-ブチルアルコールに金属ソジウムを促進剤と共に加え、加壓釜で高温高壓の下に縮合反應を行わせて2-エチルヘキシルアルコールを得るものである。その1例⁽⁷⁾を挙げると、n-ブチルアルコール 74g と銅ブロンズ 5g を加圧釜に入れ、金属ソジウム 4g を加えた後、釜を閉めて 210°C に12時間加熱すると、壓力は 160atm に上昇する。得られた蠟狀物質は水を混じると2層に分れる。下層は2回エーテルで抽出し、抽出液は元の上層に合する。このエーテル溶液のエーテルを去った残渣を分溜すると、未反應ブチルアルコール 16g、酪酸ブチル (b.p. 164.8°C) 4.4g、2-エチルヘキシルアルコール (b.p. 181°C) 30g、酪酸2-エチルヘキシル (b.p. 215°C) 5g が得られる。即ち2-エチルヘキシルアルコールの收率は仕込ブチルアルコールに對し約41%、消費ブチルアルコールに對して約52%である。

この方法に關聯して最近ブチルアルコールのエステルを反應成分に用いる方法が研究せられていることは注目される。

さて前記の C. Weizmann 氏等の研究した反應は結果から見て、

で表はされるが、この反應の機構は、

で示される。この3つの反應を別々に行いその組合せによつて結局 n-ブチルアルコールから2-エチルヘキシルアルコールを合成する方法を考えて見ると、(1)は銅系の脱水素觸媒によつて行はれるし、(2)はアルカリを用い

る縮合反應により、(3)はニッケル觸媒を用い(1)で得られた水素を添加して行うことが出来るのであつて、金属ソジウムを使用する高温高壓に比し、收率も高く、操作も難しくないから、工業的には有利であると考えられる。筆者のところで行つたこの方法によるオクチルアルコール月産 1500 kg の試験製造装置の試運転では、良好な成績を収めることが出来た。

又(2)に於けるブチルアルデヒド2分子の代りに、ブチルアルデヒドとアセトンを1分子宛同じ方法で縮合脱水せしめた後水素添加し、メチルアミルカルビノールを製造することも出来る。

c. 2-エチルヘキシルアルコールの他の原料として考えられるものは、アセチレンからのアセトアルデヒドを経て作られるクロトンアルデヒドの水素添加によつて得られるブチルアルデヒドである。このアルデヒドは前記の(2)及び(3)式に従つて、2-エチルヘキシルアルコールに變ぜしめられる。この方法は今後我國では期待し得るものと考えられる。

d. n-オクチルアルコールは、椰子油を銅觸媒存在の下に高温高壓水素加壓下に還元して、ラウリル及びその他の高級アルコールと共に得られる。その收率は猪口氏によると、300°C、300atm の反應でオクチルアルコールの純度 75% のものが椰子油に對し 9.6% であるが、一般には之より低いと言われる。椰子油は又金属ソジウムと還元用アルコール (例えばメチルアミルアルコール) とから發生する水素により、常壓下低温の還元を行つて同じように高級アルコールを得ることが出来る。

e. 不飽和炭化水素例えばヘキセン-1は、ヘキシル硫酸とした後加水分解して、相當する第2級ヘキシルアルコールに變ぜしめられるし、飽和炭化水素ヘキサンはモノクロル化した後加水分解して、之亦相當するアルコールに變ぜしめられる。

f. 鹽化亜鉛や硫酸を觸媒とし、オレフィン例えばジイソブチレンと無水醋酸とから 4,6,6-トリメチル-3-ヘブテン-2-オン⁽¹³⁾を製造し、之を水素添加して相當する第2級アルコールを作ることが出来る。

g. 最近現われた注目すべき方法に Oxo 法⁽¹⁴⁾と言うのがある。之はコバルト-酸化トリウム-珪藻土を觸媒として 90~200°C、125~200atm に於て

に従う反應を行わせ、得られたアルデヒドをを更に還元して、相當するアルコールを得るものである。この方法で我國では大量のイソオクチルアルコールのみならず、イソノニルアルコールが得られるようになってゐる。

ジアルキルフタレートの製造

ジアルキルフタレートは2分子の脂肪属アルコール(同種又は異種の第1級又は第2級アルコール)と、1分子のフタル酸又は無水フタル酸から生成するエステルであつて、之を製造する方法の要點は、加熱と觸媒の存在によりそのエステル化反應を速めると共に、反應系外に生成水を取り出すことによつて反應を完結せしめるにある。觸媒としては硫酸、酸性硫酸ソーダ又はカリ、硫酸銅、硫酸アルミニウム、パラトルエンスルホン酸や、それ等の混合物又は鹽酸が用いられるが、變つたところでは亞鉛や錫の金屬末が用いられる。⁽¹⁶⁾しかし以上のものの中で、工業的に用いられるのは硫酸が多い。銅やアルミニウムの硫酸鹽は無水のものを用いると、生成水をそれ等鹽の結晶水として反應系外に取り出すことが出来る、従つてエステル化反應をよく進めることが出来る。又反應釜と逆流冷却器との間に、脱水劑を入れた塔を設けることによつて、同じ目的が有効に達せられる。例えば、⁽¹⁷⁾オクチルアルコール92gと無水フタル酸49gを入れたフラスコに、乾燥劑フロライト55gを入れた塔とその上に逆流冷却器を附して、この反應器を135~224°Cに3時間加熱するとエステル化は90.1%まで進行する。

エステル化反應の際の生成水を、ベンゼンやトルエン、エチレンダイクロライド等と共沸で反應系外に取り出す方法も亦頗る有利である。例えば⁽¹⁸⁾ブチルアルコール300g無水フタル酸200g及びエチレンダイクロライド125gを硫酸0.6gと共に蒸溜器に入れ、120°Cで30分加熱し、その間水とエチレンダイクロライドの共沸を、71~72°Cで溜出せしめる。この方法によるジブチルフタレートの收率は96%である。エチレンダイクロライドの代りに、ベンゼンを置き換えて行つた筆者等の研究室での實驗では同じフタレートの收率は96%であつた。アルコールが高級な場合、例えばオクチルアルコールの場合でも同じ方法で反應は圓滑に進行する。筆者のところで行つた2-エチルヘキシルアルコール335kg、無水フタル酸160kg(アルコールは計算量の20%増とする)、ベンゼン80kg、硫酸1.7kgの仕込の中間試験で、共沸で溜出したベンゼンは反應釜に戻し、水は取り出しつゝ水の生成が止むまで18時間反應せしめ、生成水22.2kgを得たが、この水の量はエステル化の完結したことを推定させるものであつてこの推定の當つていたことは、後の蒸溜結果からも確め

られた。

エステル化反應の完結した粗製フタレートは、生成水の共沸用溶劑と過剰のアルコールを、その沸點に應じ常壓又は減壓で適宜蒸溜回収した後又はそのまま、觸媒に用いた酸や鹽、副生モノエステルをアルカリ洗滌と水洗で除去する。之を蒸溜に附しアルコール等回収した後、減壓下にフタレートを蒸溜收得する。洗滌の不十分と蒸溜温度の高いことは、フタレートの一部分解の原因になる。第3表に示されたように高級アルコールのフタレート程沸點が高くなり、蒸溜時の分解の危險が多くなるから、之等フタレートの蒸溜には特に高真空下の蒸溜が望ましい。かくして得られたフタレートも、時に酸價が規格より高いことや、原料の品質にも起因して黄色に着色することがあるが、之等は適宜夫々脱酸處理と脱色處理に附してその品質を改良することが出来る。

新しく定められようとしている我國の可塑劑の規格は、比重、屈折、沸點、凝固點、粘度、揮發減量、ガソリン試験、電氣試験(固有抵抗)、酸價、鹼化價、ヒドロキシル價、色相、安定性(加熱による變質)等に就て規定し、更に一定の合成樹脂配合試験もなされるものである。かくして可塑劑の品質は嚴密に規定されるので、今後ジアルキルフタレートの製造に當つてはその品質に就き十分の注意と努力が拂われねばならないのである。

結 語

ジアルキルフタレート特に高級アルコールのフタレートの量産が焦眉の急となつている我國の現状に處して、優れた可塑劑——それが米國で發達したものであると否とに拘らず——を一刻も早く國內で製造しようとする努力は當然拂われてよい。それが現状では米國品より高くつくからという理由で、安く作る努力の餘地が残されているのに、徒に危惧するのみであらゆる努力を傾注しようとしないので、我國の可塑劑工業の發達は望めない。安くて優れた新しい可塑劑を創り出すことはもとより大切であるが、それは需要が多く量産出来るものであることが望ましい。如何に優れた可塑劑も原料の供給に見透しのないものは工業化されず、従つて實用に供せられることはないことに思いを致し、アルキルフタレートのみならず、他の可塑劑の製造研究者は我國可塑劑工業の發展に努力されんことを期待して已まない。(昭和25年1月14日受理)(協和醱酵工業界工場技術部長)

第3表 ジアルキルフタレートの主なる物理的性質

化 學 名	化 學 式	比 重	屈折率	沸 點 °C	凝固點 °C	引火點 °C	溶解度 (水に)	粘 度 (センチス トークス)
ジメチルフタレート	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	1.194/20°	1.5168/20°	160~164/20mm	5.5	149	0.45/25°	10.0/30°
ジエチルフタレート	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	1.118/25°	1.499/25°	172~174/20mm	-40	152	0.09/25°	8.7/30°
ジイソプロピルフタレート	$C_6H_4(COOC_3H_7)_2$	1.047/25°	—	179~181/22mm	—	—	—	18.4/25°
ジノルマルブチルフタレート	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1.048/20°	1.4926/20°	205~210/20mm	-35	171	0.04/25°	13.9/30°
ジイソブチルフタレート	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1.027/25°	—	183~185/10mm	—	—	—	25.8/25°
ジイソアミルフタレート	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ CH ₃	1.004/25°	—	198/9mm	—	—	—	27.4/25°
ジヘキシルフタレート	$C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$	0.990/25°	—	210/5mm	—	—	不溶	—
ジセコンダリヘブチルフタレート	$C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$ CH ₃	0.990/20°	—	210~224/7mm	—	—	—	—
ジノルマルオクチルフタレート	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	0.978/20°	1.482/25°	220~248/4mm	-40	219	不溶	27.2/30°
ジ2-エチルヘキシルフタレート	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	0.986/20°	1.4859/20°	215~235/4mm	<-55	218	不溶	48.4/30°
ジラウリルフタレート	$C_6H_4(COOC_{12}H_{25})_2$	0.938~0.948/25°	—	288~316/4mm	-40	260	—	—

文 献

- (1) G.T. Morgan, D.N. Hardy, R.A. Procter, *J. Soc. Chem. Ind.*, **51**, 2T(1932)
- (2) R. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1423(1934)
- (3) ビニル樹脂工業懇話會可塑劑部會報告, 昭和24. 10
- (4) USP 2,004,350(1935)
- (5) USP 2,457,866 (1949); *Chem. Abstr.*, **43**, 3437 (1949)
- (6) C. Weizmann, E. Bergmann, L. Haskerberg, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 587 (1937)
- (7) 岩倉義男, 高分子化学, **2**, 287 (昭20)
- (8) 筆者と星合和夫, 未発表
- (9) 猪口金次郎, 第4回鹽化ビニル研究會報告, 昭24, 8
- (10) M.L. Kastens, H. Peddicord, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 438 (1949)
- (11) C. Ellis, "The Chemistry of Petroleum Derivatives," 384~5 (1934)
- (12) *ibid.*, 799
- (13) A.C. Byrns, T.F. Doumani, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 349 (1943)
- (14) H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 383 (1948)
- (15) *Chem. Ind.*, No. 8, 211 (1948); *Chem. Eng.*, No.11, 80 (1948)
- (16) 久保内良彦, 芦川一, 高分子化学協會第8回講演討論會報告, 昭24, 11
- (17) P.L. Gordon, R. Aronowitz, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 780 (1945)
- (18) USP 2,010,426 (1935)

椰子油を原料とする可塑劑

Plasticizers from Coconut Oil

猪 口 金 次 郎

Kinjiro Inokuchi

椰子油を原料とする可塑劑としては、椰子油脂肪酸中のカプリン酸やカプリル酸のポリエチレングライコール(トリ並テトラ)・エステルのおきものもあるが、現在

主として實用に供せられて居るのは、椰子油の高壓還元によつて得られる高級アルコール中の C₈~C₁₂, 就中 C₈ 附近のアルコールと、無水フタル酸との縮合物たる、ジ