



Application Note AN-PAN-1053

インライン分析によるエステル化を介したDOTP製造のモニタリング

ポリマーおよびプラスチックは現代生活の基盤を成しています。その多様性と物理的特性により、プラスチックやポリマーは航空機や自動車、包装材、医療機器、電子機器など、数え切れないほど多くの用途で使用されています。高品質かつ高度な技術を用いたプラスチックがなければ、私たちが今日利用している多くの製品は大きく異なるか、あるいは存在しないかもしれません。

フタル酸エステル類に関連する潜在的な健康リスクに対する懸念が高まる中、ポリマー業界では非フタル酸系の代替物質への世界的なシフトが進んでいます。ジオクチルテレフタレート(DOTP)は、優れた可

塑性特性を有しつつ人体の健康を損なわないため、ポリマー業界で最も広く使用されている非フタル酸系可塑剤の一つです。

DOTPは主に直接エステル化反応によって製造されます。高い製品品質と高い反応スループットを保証するためには、多くのプロセスパラメーターを同時にモニタリングする必要がありますが、これは従来の実験室分析では実現が困難です。

本プロセスアプリケーションノートでは、近赤外分光法(NIRS)技術を用いて、DOTP製造プロセス中に複数のパラメーターを同時に詳細にモニタリングする手法を紹介します。

ポリ塩化ビニル(PVC)は、配管、銀行カード、スポーツ用品、さらには家具に至るまで、あらゆる場所で見られる高分子材料です。通常は硬質ですが、可塑剤を添加することでより柔軟な形態に加工することが可能です。可塑剤とは、物質(例えばプラスチックやエラストマー)の物理的性質を変化させる液体または固体の添加剤を指します。これは、可塑剤が分子量の大きい極性有機分子であり、結晶性高分子の鎖間の分子間相互作用を低減させるため、材料をより柔軟または軟化させる効果があるためです。

フタル酸エステル類(例:ジエチルヘキシルフタレート(DEHP)およびジイソノニルフタレート(DINP))は、PVCの改質に用いられる主要な可塑剤の一種です[1]。2022年には、フタル酸エステル類が世界の可塑剤消費量の3百万トン以上を占めました[2]。しかしながら、環境および健康リスクの観点から、非フタル酸エステル系可塑剤の世界的な使用量は約260万トンに増加すると予測されています[2]。

非フタル酸系可塑剤であるジオクチルテレフタレート(DOTP または DEHT)は、化学式 $C_{24}H_{38}O_4$ を持つ有機分子です。この無色の粘性液体は、プラスチック製造における有害なフタル酸エステルの優れた代替物として知られています。

DOTPの製造方法の一つに、精製されたテレフタル酸(TPA)と分岐鎖の2-エチルヘキサノール(2-EH)を直接エステル化する方法があります[3]。TPAはペレ

ット状、2-EHは液体として供給され、これらは工業用リアクター内で1:2の比率で混合されます。触媒が添加され、反応温度は160°Cから235°Cの範囲で数時間維持されます。この間に、DOTPとともに水が生成され、水分含有量を低く保つために除去されます。このプロセスにより、高純度のDOTPが得られます。

高い反応収率および高品質なDOTPを保証するためには、多くのパラメーターをモニタリングする必要があります。従来は、生産プロセスから採取したサンプルを用いて、反応物および生成物の量を実験室で測定していました。

しかしながら、手動の実験室分析法は応答時間が長くなりがちであり、反応混合物や水分量などのプロセス変動に迅速に対応するには理想的とは言えません。さらに、希釈、ろ過、ピペッティングなどの試料前処理は、分析の精度に影響を及ぼす誤差を導入する可能性があります。特に本事例では、以下の4つの異なる操作手順を実施する必要があり、手動での実験室作業は非常に煩雑となります:テレフタル酸(TPA)の酸価(AN)、2-エチルヘキサノール(2-EH)のアルコール値(AL)、DOTPのエステル値、および水分量(図1参照)。

DOTP製造工程全体における複数のパラメーターを同時に、より効果的かつ迅速にモニタリングする改良された手法として、試薬を使用しない近赤外分光法(NIRS)によるインライン分析の活用が挙げられま



図 1. DOTP製造における重要パラメーターを測定するための手順（上段：オフライン分析、下段：インライン分析の実施方法）

アプリケーション

近赤外分光法(NIRS)では、透過反射特性とマイクロインタラクタンス浸漬プローブを用いることで、複数の品質パラメーターのインライン分析が可能です。サンプルはプローブ本体と高エネルギー鏡面先端

との間の隙間を流れます(図2参照)。この鏡面先端の調整により、正確な分析のために隙間の2倍の光路長が設定されます。



図 2. ATEXエリアでの使用に対応した2060 NIR-Exアナライザーの構成例。挿入図には浸漬プローブが示されています。

表 1.典型的なDOTPリアクターの組成

組成	レンジ	近赤外分光法(NIRS)による測定
2-エチルヘキサノール (AL)	20.4–67.9 % wt	✓
テレフタル酸(TPA)ペレット (AN)	0.025–31.3 % wt	✓
ジオクチルテレフタレート(DOTP)	0–78.4 % wt	✓
水分 (Moisture)	0.1–0.5 % wt	✓
AL/AN 比	1:2	✓
移行率 (TR)	0–100%	✓

一般的な測定範囲

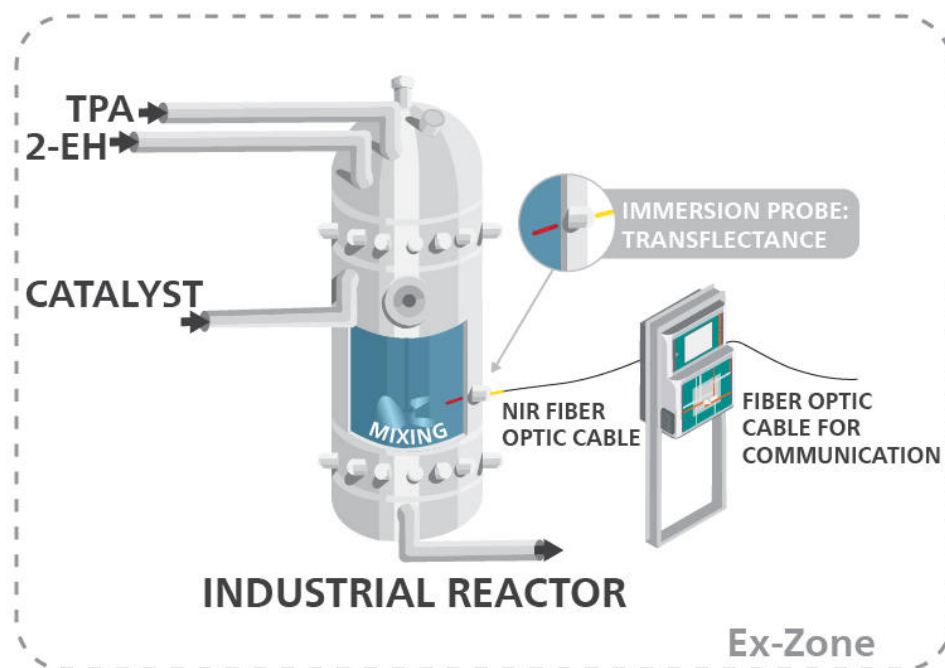


図 3. 工業用DOTPリアクターにおける近赤外（NIR）プローブの推奨設置位置のイメージ

注目点

キャリブレーションモデルを構築するためには、プロセスを代表する適切な種類のサンプルが必要です。これらのサンプルは、近赤外分光法(NIRS)および基準分析法によって分析されます。NIRSデータの精度は、皮革法の精度に直接的に依存しています。化学工場で使用される装置は、ATEXまたはClass 1 Div 1/2の認証を受けており、工場内に設置される

場合には陽圧が必要とされるか、加圧シェルター内に収容されます。装置やシェルターとサンプルリングポイントとの距離は、数百メートルに及ぶこともあります。さらに、反応混合物の高粘度および工業用リアクター内における剪断力の影響により、ミラー先端の変形を防ぐために、両面型の浸漬プローブ(二面浸漬プローブ)が使用されます。

結論

反応物および生成物の量、ならびにTPAの液相への移行率(TR)を綿密にモニタリングすることは、理想的なTPA/2-EH比(すなわちAL/AN比、表1参照)を維持するうえで極めて重要です。これにより、DOTPの反応収率が向上し、生産プロセスの最適化に寄与します。

DOTP製造における複数のパラメーターを同時に、より安全かつ効率的、かつ迅速にモニタリングする手段として、試薬を使用しない近赤外分光法

(NIRS)を用いたインラインプロセス分析が挙げられます。メトローム プロセス アナリティクス の2060 NIR-Exアナライザー(図2参照)は、プロセスから得られる「リアルタイム」のスペクトルデータを、滴定法、カールフィッシャー水分測定法、HPLCなどの基準分析法と比較することで、プロセスモニタリングおよび改善のためにシンプルながら本質的なキャリブレーションモデルの構築を可能にします。

プロセスにおける近赤外分光法(NIR)のメリット

- 製品品質および製造効率の向上
- より大きく、より迅速な設備投資の回収
- バッチ処理時間の短縮
- 安全な作業環境と自動サンプリング



参考文献

1. Plasticizers. *CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK*. S&P Global.
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html>
(accessed 2023-09-28).
2. Market Report Plasticizers: Industry Analysis | 2022-2032. *Ceresana Market Research*.
3. Harmon, P.; Otter, R. A Review of Common Non-Ortho-Phthalate Plasticizers for Use in Food Contact Materials. *Food and Chemical Toxicology* **2022**, 164, 112984.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112984>

関連するASTM規格

ASTM E1655: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis
ASTM D6122: Standard Practice for Validation of

Multivariate Process Infrared Spectrophotometers

関連するアプリケーションノート

AN-PAN-1041 Inline monitoring of free isocyanate (%NCO) content in polyurethane

関連するアプリケーションブリテン

AB-414 Polymer analyses using near-infrared spectroscopy

CONTACT

メトロームジャパン株式会
社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2060 The NIR-Ex Analyzer

2060 *The NIR-Ex Analyzer* は、Metrohm Process Analytics 製の次世代プロセス分光分析計です。その独自で定評のある完全な設計により、10 秒ごとに正確な結果を出します。この装置は、光ファイバーまたは接触式プローブを用いた、プロセスラインまたは反応容器における直接液体または固形物の非破壊分析を提供します。五 (5) つまでのプローブおよび/またはフローセルを接続できるように設計されています。弊社独自開発の多機能な組込ソフトウェアを使用して、5 つのチャンネルをすべて互いに独立して設定することができます。

加えて、このアナライザーは IECEx 認証を取得し、ATEX EU 指令を満たしています。本装置は、あらゆる潜在的な爆発性ヒュームまたはガスが周囲の空気からアナライザーのカバーに入り込むのを防ぐ、本質的な電子装置とともに、検定済みパージ/加圧システムで設計されています。さらに、他の三つのバージョンで使用可能です: 2060 *The NIR Analyzer*、2060 *The NIR-R Analyzer*、および 2060 *The NIR-REx Analyzer*。