

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4200971号
(P4200971)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 41/16 (2006.01)

C O 7 C 43/13 (2006.01)

C O 7 C 41/16

C O 7 C 43/13 D

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-511247 (P2004-511247)	(73) 特許権者	000108993
(86) (22) 出願日	平成14年6月7日(2002.6.7)		ダイソー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/005638		大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号
(87) 国際公開番号	W02003/104177	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開日	平成15年12月18日(2003.12.18)		弁理士 鮫島 睦
審査請求日	平成17年4月19日(2005.4.19)	(74) 代理人	100107180
			弁理士 玄番 佐奈恵
		(72) 発明者	清水 保美
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
			ダイソー株式会社内
		(72) 発明者	中尾 香
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
			ダイソー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリルエーテル類の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)：



〔式中、nは2～6の整数である。〕

で示され、全ての炭素原子が1個の水酸基を有する直鎖ポリオール化合物とアリルハライドをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることによってポリオールのアリルエーテル類を製造する方法であって、

直鎖ポリオール化合物を反応温度で溶解させる量の水の存在下で直鎖ポリオール化合物とアリルハライドの反応を進行させ、次いで、直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して14モル%のアリルハライドを反応系に添加した後に水の反応系外への排出を開始することを特徴とするポリオールのアリルエーテル類の製造法。

【請求項2】

(A) 直鎖ポリオール化合物、アルカリ金属水酸化物、および直鎖ポリオール化合物を反応温度で溶解させる量の水を反応容器に仕込み、

(B) アリルハライドの少なくとも一部分を反応容器に添加して、直鎖ポリオール化合物とアリルハライドの反応を開始し、次いで

(C) 直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して少なくとも14モル%のアリルハライドを反応容器内に添加した後に、水を反応容器外に排出し始める請求項1に記載の製造法。

【請求項 3】

アシルハライドがアシルクロライドであり、アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 4】

直鎖ポリオール化合物がエリスリトール、キシリトール、D-ソルビトールからなる群から選ばれたものである請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 5】

直鎖ポリオール化合物が D-ソルビトールである請求項 1 に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

10

本発明は、直鎖ポリオールのアシルエーテル類を、工業的に実用的で、かつ高収率で製造する方法に関するものである。

関連技術

従来、ポリオールのアシルエーテル化技術は、いくつかの文献に提案されている。直鎖構造でないポリオール（枝分れポリオール）をアシルエーテル化する方法を開示する文献の例は次のものである。特公平 4-4303 号公報には、ペンタエリスリトールのアシルエーテル類を製造するに際し、促進剤としてアシルアルコールを添加することが開示されている。また、特公平 3-80141 号公報には、トリメチロールプロパンのアシルエーテル類を製造するに際し、反応系に加える水の総量を調整する方法が開示されている。

直鎖構造であるポリオールについては、特開昭 57-81418 号公報に相間移動触媒としてテトラブチルアンモニウム酸性硫酸塩を用いる方法が開示されている。この方法は、触媒除去工程が必要であること、および製品への触媒またはその残片の混入について対策を講じる必要性などの観点から工業的には不利な点が多い。

20

直鎖ポリオールは親水性が極めて大きいので、直鎖ポリオールを良好に実用レベルで溶かす溶剤は実質上、水に限定されている。水が全く存在しない反応条件で、直鎖ポリオールをアシルハライド及びアルカリ金属水酸化物と反応させようとしても、反応がほとんど進行しないかまたは全く進行しない。よって、直鎖ポリオールを水に溶解して反応を進行させることとなるが、それでも反応の初期には、直鎖ポリオールとアシルハライドの間の接触性が悪く反応が進行しにくい。アシルアルコール等の促進剤を用いたとしても、ペンタエリスリトール等の枝分れ構造のポリオールと比較して極めて反応が進行しにくく、直鎖ポリオールから工業的実用レベルでポリオールのアシルエーテルを生産することは困難となっていた。

30

水は、反応初期には存在が必要であるが、他方では反応速度の低下やアシルハライドの加水分解反応の併発による収率の低下の原因となる。したがって、特公平 4-4303 号公報には、ペンタエリスリトールおよびアシルクロライドからペンタエリスリトールのアシルエーテルを製造するに際して、反応が速やかに進行する段階に至ったときに系内の水を留去する方法が開示されている。しかし、この方法が首尾よく使用できるのは、枝分れポリオールであるペンタエリスリトールであり、この方法を直鎖ポリオールに適用しても、収率、残存直鎖ポリオールの難溶性に基づく後工程の煩雑さ、製品のアシル化数の分布と平均アシル化数の制御、全体の反応時間の点で十分ではなかった。

40

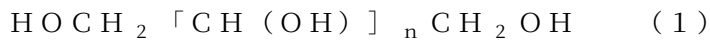
発明の概要

本発明者は、工業的実用レベルでの生産性に優れ、原料の転換率が高くかつ生成物の収率が高い、直鎖ポリオール化合物からポリオールのアシルエーテルを製造する方法を鋭意検討した。

本発明者らは、還流のみで水を排出させずにアシルクロライドを反応させる工程において注意深く観察した結果、直鎖ポリオール化合物の水酸基 1 モルに対して、アシルクロライドを 1.4 モル%まで加えると、アシル化による疎水化によって十分な量の油層が急速に形成され、かつこの時点で原料ソルビトールが十分減少し、以下の脱水工程に移行しても最終的には実質的に消失することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、一般式 (1)：

50



[式中、 n は2～6の整数である。]

で示され、全ての炭素原子が1個の水酸基を有する直鎖ポリオール化合物とアリルハライドをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることによってポリオールのアリルエーテル類を製造する方法であって、

直鎖ポリオール化合物を反応温度で溶解させる量の水の存在下で直鎖ポリオール化合物とアリルハライドの反応を進行させ、次いで、直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して14モル%のアリルハライドを反応系に添加した後に水の反応系外への排出を開始することを特徴とするポリオールのアリルエーテル類の製造法を提供する。

通常は出来るだけ早い段階で脱水工程に移行するのが、アルカリ水酸化物濃度の希薄化に伴う速度減少や副反応増加を低減させるために有利であるが、水溶性の高いソルビトールでは、アリルクロライドを少なくとも14モル%添加し反応させる以前に脱水工程に入るとその時点で残存するソルビトールが最後まで未反応で残存する傾向にある。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、一般に、直鎖ポリオール化合物の全量を仕込んだ反応容器（または反応領域）に、アリルハライドを添加することによって行う。

本発明の1つの態様において、

(A) 直鎖ポリオール化合物、アルカリ金属水酸化物、および直鎖ポリオール化合物を反応温度で溶解させる量の水を反応容器に仕込み、

(B) アリルハライドの少なくとも一部分を反応容器に添加して、直鎖ポリオール化合物とアリルハライドの反応を開始し、次いで

(C) 直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して少なくとも14モル%のアリルハライドを反応容器内に添加した後に、水を反応容器外に排出し始める。

直鎖ポリオール化合物の式(1)において、特に、 n は2～4であってよい。直鎖ポリオール化合物の例は、直鎖糖アルコールであり、特にエリスリトール、キシリトールおよびソルビトールである。

アリルハライドの例は、アリルクロライド、アリルブロマイドである。

アルカリ金属水酸化物において、アルカリ金属水酸化物の例は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムである。

本発明において、直鎖ポリオール化合物のアリルエーテル化反応を、反応すべき直鎖ポリオール化合物の全量が存在する反応系（反応容器）に、アリルハライドを添加することによって行うことが好ましい。アリルハライドの添加は、連続的であっても断続的であってもいずれでもよい。例えば、アリルハライドの添加は、滴下で行ってもよいし、またはアリルハライドの全量をいくつかの（例えば、3～20）の小部分に分けて該小部分を順次添加して行ってもよい。

本発明において、一般に、アリルエーテル化反応開始から水を系外に排出し始めるまでの期間において、直鎖ポリオール化合物を反応温度で溶解させる量の水を存在させる。アリルエーテル化反応開始時に、使用するアリルハライドの少なくとも一部または全部が存在することを排除するものではない。

反応開始後に、直鎖ポリオール化合物の全てを反応温度で溶解させるように、水を添加してもよい。アリルエーテル化反応開始前に、直鎖ポリオール化合物の全てを反応温度で溶解させる量の水を存在させることが好ましい。反応進行の過程で、適宜、水を加えても良い。

反応系に存在する水の量は、直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して、20モル%以上、例えば20～250モル%、さらに例示すれば100～220モル%、特に140～180モル%であってよい。水の量が直鎖ポリオール化合物が溶解するような量である場合に、アリルエーテル化反応の速度が大きい。

水を系外に排出し始めるまでに反応系に導入するアルカリ金属水酸化物の量は、特に制限されるものではないが、直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対して、26～100モル%、例えば28～75モル%、特に28～60モル%、更に好ましくは

10

20

30

40

50

30～45モル%、特に好ましくは30～42モル%の範囲であってよい。アルカリ金属水酸化物は必要量を一括して反応開始前に加えてもよくまた反応進行の過程で適宜加えても良い。加えるアルカリ金属水酸化物は、固形状または水溶液のいずれを採用してもよい。一般に、アルカリ金属水酸化物は、アルカリ金属水酸化物を水に溶解させた水溶液の形態で添加される。

直鎖ポリオール化合物に含まれる水酸基の合計モル数に対し少なくとも14モル%のアリルハライドが反応系に導入されるまで、水を系外に排出しない。少なくとも14モル%、好ましくは少なくとも16モル%、より好ましくは少なくとも18モル%、特に少なくとも20モル%のアリルハライドを反応系に導入した後に、水の排出を開始する。所定量のアリルハライドが反応系に導入された時点において、アリル化による疎水化によって、直鎖ポリオール化合物を溶解するのに十分な量の油層が急速に形成され、かつ原料の直鎖ポリオール化合物が十分減少しており、脱水を行っても、直鎖ポリオール化合物の反応が十分に進行する。

10

水の排出を早期に（所定量のアリルハライドが反応系に導入される以前に）開始すると、アリル化を受けていない直鎖ポリオール化合物が反応最終生成物まで多く残存し、副生物が多くなり、生成物分布が広がる。水洗、蒸留等の精製操作により生成物分布をシャープにしてもそもそも反応時点で原料の転換率が低く、収率の低下は避けられず、経済的に不利である。

系外への水の排出は、例えば、蒸留によって行える。

本発明において、アリルエーテル化反応の反応温度は、例えば、70～130℃である。アリルエーテル化反応の時間は、例えば8～24時間である。アリルエーテル化反応を開始してから水の排出を開始するまでの時間は、例えば2～14時間である。

20

本発明の方法によって得られたポリオールのアリルエーテル類は、2個以上のアリル基を有する。一般に1個以上の水酸基と、2個以上のアリル基を有する。水酸基の数は、1以上、例えば2以上であり、水酸基の数の例は、1～4である。アリル基の数は、2以上、例えば3以上、例示すれば、3～5である。ヒドロキシポリアリルエーテルの混合物の場合には、水酸基の平均数は、0.5以上、例えば1.0以上、特に1.5以上であり、アリル基の平均数は、2.0以上、例えば2.5以上、特に3.0以上である。アリル基の数（平均数も含む）は、ガスクロマトグラフおよびNMR（特に、 ^1H NMR）により測定したものである。

30

ポリオールのアリルエーテル類は、架橋剤などとして使用できる。

発明の好ましい形態

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート2本を備えた2000mLの反応器に70%D-ソルビトール水溶液859g、48%水酸化ナトリウム水溶液583g、アリルアルコール60mLを仕込み、昇温した。90℃となった時点で1つの滴下ロートよりアリルクロライドの滴下を開始し還流液は全量反応器に戻しながら70℃以上になるように滴下量を調節した。

反応開始後3.7時間でアリルクロライド200gの添加を終了し、さらに滴下を続けた。アリルクロライド300gを添加するに要した時間は反応開始後5.5時間であった。この時点（D-ソルビトールに含まれる水酸基の合計モル数に対して20モル%のアリルハライドを添加した時点）で、還流冷却器と反応器の間に水分定量受器を取付け還流液は分液されて油層のみが反応器に戻るようにした。アリルクロライド総計459gを添加するに要した時間は反応開始後8時間であった。この時点より別の滴下ロートより48%水酸化ナトリウム水溶液333gの滴下を開始した。アリルクロライド総計842gを添加するに要した時間は反応開始後11時間であった。温度は70～90℃の範囲であった。1時間熟成させた後、冷却した。

40

生成物は黄褐色のオイルと固体粒子の混合したスラリーであり、水層は存在しなかった。低沸点物を留去させたあとのオイルをガスクロマトグラフと ^1H -NMRで分析した結果

50

、組成（重量％）は次のとおりであった。D-ソルビトール 0.0％、D-ソルビトールモノアリルエーテル 0.4％、ジアリルエーテル 11.3％、トリアリルエーテル 35.4％、テトラアリルエーテル 40.5％、ペンタアリルエーテル 12.9％、ヘキサアリルエーテル 0.2％。D-ソルビトール 1 分子に付加したアリル基の平均モル数は、3.5であった。

比較例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート 2 本を備えた 2000 mL の反応器に 70％D-ソルビトール水溶液 859 g、48％水酸化ナトリウム水溶液 417 g、アリルアルコール 60 mL を仕込み昇温した。90℃となった時点で滴下ロートよりアリルクロライドの滴下を開始し還流液は全量反応器に戻しながら 70℃以上になるように滴下量を調節した。アリルクロライド 200 g を添加するに要した時間は反応開始後 7 時間であった。この時点（D-ソルビトールに含まれる水酸基の合計モル数に対しアリルハライドが 13 モル％導入時点）で還流冷却器と反応器の間に水分定量受器を取付け還流液は分液されて油層のみが反応器に戻るようにした。アリルクロライド総計 306 g を添加するに要した時間は反応開始後 10.5 時間であった。この時点より別の滴下ロートより 48％水酸化ナトリウム水溶液 500 g の滴下を開始した。アリルクロライド総計 842 g を添加するに要した時間は反応開始後 14.5 時間であった。温度は 70～90℃の範囲であった。1 時間熟成させた後、冷却した。

生成物は黄褐色のオイルと固体粒子の混合したスラリーであり、水層は存在しなかった。低沸点物を留去させたあとのオイルをガスクロマトグラフと $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、組成（重量％）は次のとおりであった。D-ソルビトール 18.3％、D-ソルビトールモノアリルエーテル 0.2％、ジアリルエーテル 7.3％、トリアリルエーテル 25.5％、テトラアリルエーテル 34.9％、ペンタアリルエーテル 13.6％、ヘキサアリルエーテル 0.2％。D-ソルビトール 1 分子に付加したアリル基の平均モル数は、3.0であった。

発明の効果

本発明は、直鎖ポリオールのアリルエーテルを工業的レベルで生産するための実用的生産性に優れ、かつ原料の転換率の高い製造方法を与える。本発明においては、次のような効果が奏される。

- 1) 収率が向上し、
- 2) 残存直鎖ポリオール化合物の難溶性に基づく後工程の煩雑さを解消し、
- 3) 生成物のアリル化数の分布と平均アリル化数の制御に優れ、
- 4) 全体の製造時間も短縮出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 松富 徹

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2001-122922 (JP, A)

特開昭51-041313 (JP, A)

特開昭62-223141 (JP, A)

特開昭60-231625 (JP, A)

特開昭57-081418 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 41/00

C07C 43/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)