

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6782835号
(P6782835)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月22日 (2020. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 68/02 (2006. 01)

C O 7 C 68/02 B

C O 7 C 69/96 (2006. 01)

C O 7 C 69/96 Z

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2019-512217 (P2019-512217)	(73) 特許権者	505422707
(86) (22) 出願日	平成28年9月2日 (2016. 9. 2)		ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ
(65) 公表番号	特表2019-526583 (P2019-526583A)		ーハー
(43) 公表日	令和1年9月19日 (2019. 9. 19)		ドイツ・5 0 5 6 9・ケルン・ケネディブ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/070701		ラッツ・1
(87) 国際公開番号	W02018/041360	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成30年3月8日 (2018. 3. 8)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成31年3月1日 (2019. 3. 1)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	エラスムス・フォーグル
			ドイツ・5 1 4 2 9・ベルギッシューグラ
			ートバッハ・ヨハン・ベンデルーシュトラ
			ーセ・3 2

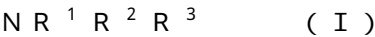
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒として三級アミンを使用する、ジアルキルジカーボネートを調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルキルジカーボネートに対応するハロギ酸アルキルを少なくとも1種の、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、および/またはそれらの炭酸塩と、少なくとも1種の水非混和性有機溶媒の存在下および触媒の存在下で反応させることにより、ジアルキルカーボネートを製造する方法であって、使用される前記触媒が、少なくとも1種の式 (I)



[式中、

R^1 = 直鎖または分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキル、

10

R^2 = 直鎖または分岐状の $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{22}$ - アルキル、そして

R^3 = - $[\text{CH}_2 - \text{R}^4 - \text{O}]_n - [\text{CH}_2 - \text{R}^4] - \text{OH}$ (ここで、 $n = 0 \sim 12$ 、そして

R^4 = - $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]$ -、- $[\text{CH}(\text{CH}_3)]$ -、または - CH_2 -) である] の三級アミンであることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

使用される前記触媒が請求項 1 に記載の少なくとも1種の式 (I) の三級アルキルアミンであって、 R^1 = メチル、エチル、プロピル、またはブチル、そして $\text{R}^2 = \text{C}_{17} \sim \text{C}_{20}$ - アルキル、そして $\text{R}^3 = - [\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}]_n - [\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)] - \text{OH}$ 、または - $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n - [\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}$

20

$_2$] - OH (ここで、 $n = 6 \sim 10$)であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

使用される前記触媒が請求項1に記載の少なくとも1種の前記式(I)の三級アミンであって、 $R^1 =$ メチル、 $R^2 =$ 直鎖の C_{18} -アルキル、そして $R^3 = -[CH_2 - CH(CH_3) - O]_n - [CH_2 - CH(CH_3)] - OH$ (ここで、 $n = 8$ である)であることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

使用される前記触媒で、 R^3 が $-[CH_2 - (CH(CH_3)) - O]_n - [CH_2 - (CH(CH_3))] - OH$ であり、 n が8～11の範囲のさまざまな数値を有することを特徴とする、2種以上の前記式(I)の三級アミンの混合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

10

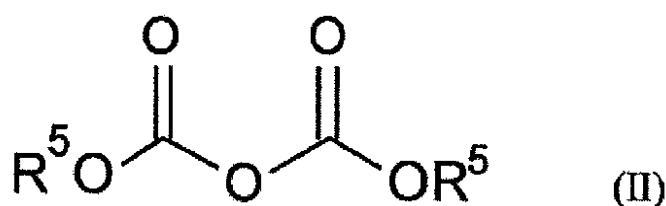
【請求項5】

使用される前記触媒が前記式(I)の三級アミンの混合物であり、前記触媒が直鎖または分岐状の C_{16} -、 C_{17} -、 C_{18} -、 C_{19} -、 C_{20} -、または C_{21} -アルキルであるさまざまな基 R^2 を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

式(II)

【化1】



20

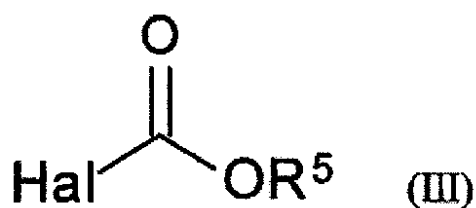
[式中、

R^5 は、直鎖または分岐状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルである]

のジアルキルジカーボネートが、

式(III)

【化2】



30

[式中、

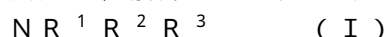
Halはハロゲンであり、そして

R^5 は、直鎖または分岐状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルである]

のハロギン酸アルキルを反応させることにより製造されることを特徴とし、

40

前記反応を、触媒として少なくとも1種の、式(I)



[式中、

$R^1 =$ 直鎖または分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル、

$R^2 =$ 直鎖または分岐状の $C_{16} \sim C_{22}$ -アルキル、そして

$R^3 = -[CH_2 - R^4 - O]_n - [CH_2 - R^4] - OH$ (ここで、 $n = 0 \sim 12$ 、そして、

$R^4 = -[CH_2 - CH_2] -$ 、 $-[CH(CH_3)] -$ 、または $-CH_2 -$)である]の三級アミンの存在下で実施することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

50

【請求項 7】

前記アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、および／またはそれらの炭酸塩が、水溶液の形態で使用されることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の水非混和性有機溶媒が、脂肪族および芳香族炭化水素、クロロ化炭化水素、ジアルキルカーボネート、または水非混和性エーテルおよびエステルの群から使用されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

使用される前記式 (I) の三級アミンの量が、ハロギン酸エステルに基づいて、0.001 ~ 0.5 mol %であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 10】

前記反応が、-10℃と、使用される前記ハロギン酸エステルの沸点（標準圧力下）との間の温度で実施されることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記反応を連続操作で実施することを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応の完結後に、前記反応混合物に仕上げ操作を施して、相分離法により前記ジアルキルカーボネートを分離し、次いで前記有機相を多段蒸留することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジアルキルジカーボネートを、触媒として特定の三級アミンを使用して、相当するクロロギン酸アルキルから調製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジアルキルジカーボネートは、たとえば、立体的難易度の高いアミンの酸化のための触媒として、電解質流体の構成成分として、または抗菌剤の構成成分として使用されている。ジアルキルジカーボネートは、文献においては、ジアルキルピロカーボネートと呼ばれていることもある。 30

【0003】

二相系中で、触媒量の三級アミンもしくはその四級化反応生成物を使用して、カルボニルハライドを、有機ヒドロキシ化合物またはそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、および水 - 非混和性有機溶媒、および少なくとも当量のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩と反応させることは、（特許文献 1）からも公知であるが、そこで使用されるアミンまたはその四級化反応生成物は、窒素に結合された、少なくとも 1 種の ω - ヒドロキシアルキル、 ω - ヒドロキシアルキルエーテル、または ω - ヒドロキシアルキルポリエーテル基を有するものである。 40

【0004】

（特許文献 2）にはさらに、酸誘導体を調製するために特に好適な触媒としての三級アミンが記載されているが、その三級窒素原子は、窒素上に置換基として同一の ω - ヒドロキシアルキル、 ω - ヒドロキシアルキルエーテル、または ω - ヒドロキシアルキルポリエーテル基を有している三級アミン以外は、立体障害を受けていない。そのため、トリエチルアミンおよびトリ - n - ブチルアミンに加えて、窒素上に少なくとも 1 個のメチル基が存在するアミン、たとえば N - メチル - ジ - n - ステアリルアミンがそこでは使用されている。しかしながら、これらの触媒は、欠点を有しており、とりわけ、それらは、生成反応に触媒作用を有するだけでなく、生成物の分解反応に対しても触媒作用を有しているので、収率が低下する。それに加えて、それらの触媒のいくつかは、毒性があり、廃水の中 50

でもほとんど分解せず、そして反応の際にそれらが分解するために、反応混合物から分離するのも難しい。

【 0 0 0 5 】

(特許文献 3) から公知であるのは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩と反応させることによる、ハロギ酸アルキルからジアルキルジカーボネートを調製するための方法であるが、そこでは、長鎖三級 $C_6 \sim C_{25}$ - アルキルアミンが使用されている。これらの触媒もやはり毒性があり、廃水の中でもほとんど分解しないので、そのためにエコロジ的に重荷となる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 独国特許出願公告第 1 2 1 0 8 5 3 B 号明細書

【 特許文献 2 】 独国特許出願公開第 A 1 4 1 8 8 4 9 号明細書

【 特許文献 3 】 欧州特許出願公開第 1 7 4 7 1 8 5 A 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

したがって、目標反応生成物を高収率で与え、そのなかで触媒をより容易に除去することが可能な調製方法が必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

20

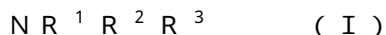
【 0 0 0 8 】

驚くべきことには、触媒として式 (I) の特定の長鎖三級アミンを使用すると、ハロギ酸アルキルから、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩と反応させることによって、ジアルキルジカーボネートを特に有利に得ることができるということが見出された。それらは、高い触媒活性を特徴としており、最終反応生成物の分解を起こさせることなく、そして、反応生成物から、たとえば蒸留によって容易に除去することができる。それらはさらに、同程度のレベルの相間移動触媒よりも毒性が低く、また廃水処理の面においては、より容易に分解される。

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明は、それに相当するハロギ酸アルキルを、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物および / または炭酸塩と、水 - 非混和性有機溶媒の存在下、および触媒の存在下で反応させることによる、ジアルキルジカーボネートを調製する方法に関し、その方法は、使用される触媒が、少なくとも 1 種の式 (I) :

30



[式中、

R^1 = 直鎖または分岐状の $C_1 \sim C_6$ - アルキル、

R^2 = 直鎖または分岐状の $C_{16} \sim C_{22}$ - アルキル、そして

R^3 = $- [CH_2 - R^4 - O]_n - [CH_2 - R^4] - OH$ (ここで、 $n = 0 \sim 12$ 、そして R^4 = $- [CH_2 - CH_2] -$ 、 $- [CH(CH_3)] -$ 、または $- CH_2 -$) である]

40

の三級アミンであることを特徴としている。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明における方法を実施する場合、触媒として次の式 (I) の三級アミンを使用するのが好ましい :

R^1 = メチル、エチル、プロピル、またはブチル、

R^2 = 直鎖または分岐状の $C_{17} \sim C_{20}$ - アルキル、そして

R^3 = $- [CH_2 - (CH(CH_3)) - O]_n - [CH_2 - (CH(CH_3))] - OH$ 、 $- [CH_2 - CH_2 - CH_2 - O]_n - [CH_2 - CH_2 - CH_2] - OH$ 、または $- [CH_2 - CH_2 - O]_n - [CH_2 - CH_2] - OH$ (ここで $n = 6 \sim 12$)。

50

【 0 0 1 1 】

R^1 = メチル、 R^2 = 直鎖の C_{18} - アルキル、そして R^3 = $- [CH_2 - CH(CH_3) - O]_n - [CH_2 - CH(CH_3)] - OH$ (ここで、 $n = 8$) である触媒を使用するのが特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明における方法の一つの実施態様においては、それぞれの場合において R^2 が、直鎖または分岐状のヘキサデカニル、ヘプタデカニル、オクタデカニル、ノナデカニル、エイコサニル、イコサニル、ヘンエイコサニル、またはドドコニルを意味している一般式 (I) のアミンを触媒として使用する。好ましくは、 R^2 = 直鎖のオクタデカニルである。

【 0 0 1 3 】

本発明における方法を実施する場合、触媒 (複数) の任意の所望の混合物を使用してもよい。本発明における方法の好ましい実施態様においては、使用される触媒が、2 種以上の、 R^3 が、 $- [CH_2 - (CH(CH_3)) - O]_n - [CH_2 - (CH(CH_3))] - OH$ で、 n が 8 ~ 11 の範囲のさまざまな数値、特に好ましくは $n = 8$ 、9、10、または 11 である、式 (I) の三級アミンの混合物である。

【 0 0 1 4 】

さらに好ましい実施態様においては、使用される触媒が、直鎖または分岐状の C_{16} -、 C_{17} -、 C_{18} -、 C_{19} -、 C_{20} -、または C_{21} - アルキルである様々な R^2 基を含む式 (I) の化合物の混合物である。

【 0 0 1 5 】

さらに好ましい実施態様においては、触媒として、その中で、 R^1 、 R^2 および R^3 基が、上述の開示の文脈において、任意のやり方で組み合わされている式 (I) の化合物の混合物を使用することも可能である。

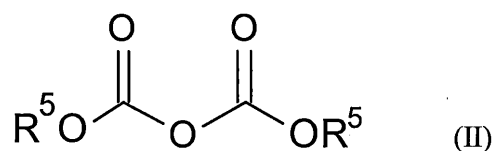
【 0 0 1 6 】

それらの触媒を調製するのに典型的に使用されるジアルキルアミン、たとえば N - メチルステアリルアミンは、市販されている。さらにそれらの調製方法は当業者には公知である。式 (I) の特定の三級アミンの調製法も、たとえば独国特許第 1 2 1 0 8 5 3 B 号明細書からもやはり公知であり、典型的には、アルカリ金属水酸化物の存在下で、ジアルキルアミンをプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドと反応させることにより実施される。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、本発明における方法は、式 (II)

【 化 1 】



[式中、

R^5 は、直鎖または分岐状の $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルである]

のジアルキルジカーボネートを調製するのに役立つが、

それは、式 (III)

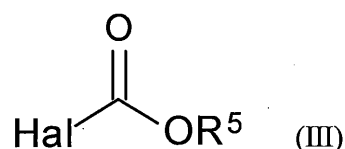
10

20

30

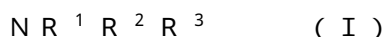
40

【化 2】



10

[式中、
Hal はハロゲン、好ましくは F、Cl、Br、I、特に塩素であり、そして
R⁵ は、直鎖または分岐状の C₁ ~ C₂₀ - アルキルである]
のハロギ酸アルキルを反応させることによるものであり、
その反応は、触媒として少なくとも 1 種の、式 (I) :



[式中、
R¹ = 直鎖または分岐状の C₁ ~ C₆ - アルキル、
R² = 直鎖または分岐状の C₁₆ ~ C₂₂ - アルキル、そして
R³ = -[CH₂ - R⁴ - O]_n - [CH₂ - R⁴] - OH (ここで、n = 0 ~ 12、そ
して
R⁴ = -[CH₂ - CH₂] -、-[CH(CH₃)] -、または -CH₂ -) である]
の三級アミンの存在下を実施されることを特徴とする。

20

【0018】

式 (II) および (III) において、R⁵ は好ましくは、直鎖または分岐状の C₁ ~ C₈ - アルキル、特に好ましくは基 - CH - R⁶R⁷ (式中、R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立して、H、または直鎖または分岐状の C₁ ~ C₇ - アルキル) である。具体的には、R⁵ は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、またはイソブチルである。特に好ましくは、R⁵ がメチルであるが、その場合、式 (II) の化合物としては、ジメチルジカーボネートが得られる。

30

【0019】

有用なアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩は、たとえば、LiOH、NaOH、KOH、LiCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ である。アルカリ金属の水酸化物たとえば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを使用するのが好ましく、それらは水溶液の形態で使用するのが好ましい。たとえば、1 ~ 50 重量%のアルカリ金属の水酸化物の水溶液を使用することができる。5 ~ 35 重量%溶液が好ましく、10 ~ 25 重量%溶液が特に好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩は、使用されるハロギ酸エステルに基づいて、たとえば 80 ~ 120 mol% の量で使用するすることができる。この量は、90 ~ 110 mol% の範囲が好ましく、95 ~ 105 mol% の範囲が特に好ましい。

40

【0020】

有用な水 - 非混和性有機溶媒は、たとえば、脂肪族および芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、水 - 非混和性エーテルまたはエステル、ならびにさらには、ジアルキルカーボネートである。好ましいのは、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ジエチルエーテルであるが、特に好ましいのは、トルエンおよび塩化メチレンである。

【0021】

水 - 非混和性有機溶媒は、式 (I) のハロギ酸エステルに基づいて、たとえば 20 ~ 90 重量%、好ましくは 30 ~ 80 重量%、特に好ましくは 40 ~ 70 重量% の量で使用するすることができる。

【0022】

50

式(I)の触媒は、ハロギ酸エステルに基づいて、一般的には0.001~0.5mol%、好ましくは0.005~0.05mol%の量で使用される。

【0023】

本発明における方法は、1~10bar、好ましくは1~1.5barの範囲の圧力で実施することができる。

【0024】

その反応温度は、たとえば、-10 から使用されるハロギ酸エステルの(標準圧力での)沸点までの間とすることができる。0~50 の範囲であれば好ましい。

【0025】

本発明における方法を実施する際には、たとえばスターラー、パッフル、または循環ポンプを使用して混合するのが有利である。

10

【0026】

本発明における方法は、バッチ法、連続法のいずれでも実施することができる。バッチ操作モードにおいては、撹拌槽の中でその反応を実施するのが好ましい。この場合、その反応は、一般的には10分~3時間後に停止させるが、そのバッチサイズおよび利用可能な冷却力に左右される。

【0027】

本発明における方法は、撹拌槽、撹拌槽のカスケード、または筒型反応器を使用して、連続的に実施するのが好ましい。この場合においては、反応器の中での平均滞留時間は、一般的には1~60分の間、好ましくは6~45分の間、特に好ましくは10~20分の間である。

20

【0028】

本発明における方法を実施した後で、可能であれば冷却した後に、その反応混合物を2相に分離させる。その有機相には、溶媒に加えて、生成したジアルキルジカーボネート、そしておそらくは、少量の未反応のハロギ酸エステルおよび触媒が含まれている。その水相には、水に加えて、形成された無機塩が含まれている。

【0029】

その有機相から、多段蒸留によって、反応生成物を高純度で得ることができる。この場合においては、触媒は、高沸点物として抜き出すことが可能であり、任意選択により場合によっては精製した後で、本発明における方法における触媒として再使用(リサイクル)することができる。

30

【0030】

その触媒が、都合がよいことには、反応の後のジアルキルジカーボネートの分解反応には触媒作用を及ぼさず、そのため、蒸留によって分離除去することが可能であり、それにより、最終反応生成物の単離収率が、従来からの方法に比較して、より高くなるということは本発明における方法の特殊で驚くべき利点である。使用されるその触媒は、分離および回収の面でも、現在公知の相間移動触媒よりは大幅に優れている。場合によっては廃水の中に存在している式(I)の触媒の分解性が優れていることもまた、廃水処理の面でも、従来技術の触媒に比較して決定的に有利である。

フロントページの続き

(72)発明者 クリストフ・ホフマン

ドイツ・51061・ケルン・ゼンメルヴァイスシュトラッセ・15

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 特表2007-533703(JP,A)

米国特許第3326958(US,A)

特表平8-501304(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 67/14

C07C 69/96

C07B 61/00

CASREACT(STN)