200710070

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95127198

※ 申請日期：95.7.26　　※IPC 分類：C07C 255/04, 253/04
C07D 333/68
H01G 9/035
H01M 10/40

## 一、發明名稱：（中文/英文）

反應用溶劑及使用其之製造方法

## 二、申請人：（共 1 人）

**姓名或名稱：**（中文/英文）

日本觸媒股份有限公司

**代表人：**（中文/英文）

近藤忠夫

**住居所或營業所地址：**（中文/英文）

日本大阪府大阪市中央區高麗橋 4 丁目 1-1

**國　籍：**（中文/英文）

日本

## 三、發明人：（共 2 人）

**姓　名：**（中文/英文）

1. 水田　圭一郎
2. 橋本　浩伸

**國　籍：**（中文/英文）

1.2 日本

## 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，

其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本、2005.07.27、JP2005-217419

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於反應用溶劑及使用其之製造方法。更詳細言之，係關於使用由陽離子與陰離子構成的液狀化合物(離子性液體)的反應用溶劑及使用該溶劑之製造方法。

【先前技術】

所謂離子性液體係由陽離子與陰離子構成的液狀化合物，其中具有離子傳導性者，被廣泛地使用於例如：一次電池、鋰(離子)二次電池或燃料電池等具有充電及放電機構之電池、電解電容器、電雙層電容器、太陽電池-電致色變(electrochromic)顯示元件等電化學裝置等方面。又，於此等用途之外，基於離子性液體本身所具有之各種特性，其於各種用途之應用也曾被探討。例如，具有於反應過程中與原料或生成物之反應性小而有安定性之特性者，曾有人探討使用其作為各種反應用溶劑。

有關離子性液體，曾揭示於離子性液體中使醇或烴進行乙醯基化之作法(參照例如，司徒華-佛西斯(Stewart A. Forsyth)等著作，「化學交流(Chemical Communication)」，(英國)，皇家化學協會(Royal Society of Chemistry)，2002年，頁 714-715。)。該文獻中記載：藉由使用為有效的溶劑且為活性鹼觸媒之雙氰胺系離子性液體，可在溫和的條件下迅速且高產率地進行乙醯基化反應。然而，欲得到可有效使用於乙醯基化反應以外的反應且可更加提高反應速度之離子性液體，仍有檢討之餘地。

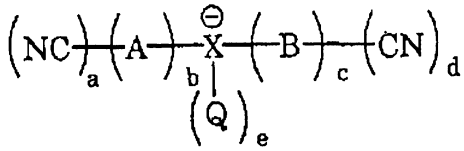
又，使特定的離子性化合物作為用以進行化學、光化學、電化學反應之溶劑使用的作法亦曾被揭示(參照例如，日本專利特表2000-508677號公報(申請專利範圍第74項，第39頁以後之實施例等))，於實施例中記載使用鹽作為觸媒之形態。然而，欲作為有充分的安定性且可提高反應效率、亦可適用於各種反應之溶劑，仍有檢討之餘地。

【發明內容】

本發明乃鑑於上述現狀而提出，目的在於提供於各種反應過程中不會揮發、不會與原料或生成物反應、經時性安定且可充分提高反應效率之反應用溶劑及使用該溶劑之製造方法。

本發明人等就反應用溶劑進行各種探討之結果，著眼於離子性液體中，在反應過程中不會與原料或生成物反應、並具有化學安定性與熱安定性的特性者，而發現：若作成為含有具有特定的陰離子之離子性液體之反應用溶劑，因具有該陰離子而可發揮此等特性，於各種反應過程中不會揮發到外部、不會與原料或生成物反應、可充分發揮於長時間的安定性；又發現：可顯著地提高反應速度、大幅地提高反應效率，而可完美地解決上述課題。而且發現：藉由使用此等反應用溶劑作為聚合用溶劑，可更充分地發揮本發明之作用效果。本發明於焉得以達成。

亦即，本發明為一種反應用溶劑，其特徵在於，係含有具有以下述通式(1)表示之陰離子之離子性液體。



(1)

(式中，X 表示擇自 B、C、N、O、Al、Si、P、S、As 及 Se 所構成的群中之至少 1 種元素；A 及 B 表示相同或不同之有機連結基；Q 表示有機基；a 為 1 以上之整數、b、c、d 及 e 為 0 以上之整數。)

以下，就本發明詳細地做說明。

本發明之反應用溶劑(反應溶劑)係含有具有特定陰離子之離子性液體，「離子性液體」係指由陽離子與陰離子所構成的化合物中為液體狀者。本發明中，可含有 1 種或 2 種以上之此等離子性液體；於含有離子性液體 2 種以上的場合，則可含有由陽離子與陰離子所構成的化合物 2 種以上，陽離子或陰離子亦可為同種。

上述離子性液體，較佳為，於 40℃下有一定的體積且具有流動性之液體，具體而言，較佳為於 40℃下為 200mPa·s 以下之液體，更佳為於 40℃下為 100mPa·s 以下之液體，再更佳為於 40℃下為 50mPa·s 以下之液體。又，黏度之測定方法可使用例如，TV-20 型黏度計錐板式(特其枚克公司製)測定。

上述離子性液體係具有以上述通式(1)表示之陰離子。此等陰離子，可為構成本發明之反應用溶劑中所含有的離子性液體之陰離子，亦可為構成其他化合物之陰離子。藉由具有此等陰離子，可充分地抑制該反應用溶劑於各反應過程中揮發到外部、或與原料或生成物反應，可充分發揮

長期間之安定性，並可顯著地提高反應速度，大幅地提高反應效率。

以上述通式(1)表示之陰離子中，X表示擇自B、C、N、O、Al、Si、P、S、As及Se中之至少1種元素，以C、N或S為佳，以C或S為更佳。藉此可充分地提高反應用溶劑之耐熱性，又尤以C為特佳。A及B表示相同或不同之有機連結基，以分別獨立地擇自-S-、-O-、$-SO_2-$、及-CO-中之至少1種連結基為佳，以$-SO_2-$、-CO-為更佳。Q表示有機基，較佳為：氫原子、鹵原子、$C_pF_{(2p+1-q)}H_q$、$OC_pF_{(2p+1-q)}H_q$、$SO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$、$CO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$、$SO_3C_6F_{5-r}H_r$、$NO_2$(式中，$1 \leqq p \leqq 6$、$0<q \leqq 13$、$0<r \leqq 5$)等；更佳為：氟原子、氯原子、$C_pF_{(2p+1-q)}H_q$、$SO_2C_pF_{(2p+1-q)}H_q$。又，a為1以上之整數，b、c、d及e為0以上之整數，a、d及e係依元素X的價數而決定，例如，於X為硫(S)原子之場合為：a=1、d=0、e=0；於X為氮原子之場合為：(1)a=2、d=0、e=0、(2)a=1、d=1、e=0、或(3)a=1、d=0、e=1之任一者。又，b及c以0為佳。

以上述通式(1)表示之陰離子，較佳為：二氰醯胺陰離子(DCA)、硫代氰酸根陰離子、三氰甲基化物陰離子(TCM)、四氰硼陰離子、氰氧陰離子(CYO)等，藉此，可提高耐熱性等之物性，於可充分發揮電性、化學性及熱安定性之同時，可更進一步提高反應效率。其中尤以三氰甲基化物陰離子為更佳。

上述反應用溶劑，只要為作為溶劑之場合可適當地發

揮作用者，亦可含有其他陰離子。其他陰離子，可含有例如：雙三氟甲烷硫醯亞胺陰離子(TFSI)、四氟硼酸陰離子、乙酸或苯甲酸等之單羧酸；苯二甲酸、馬來酸、琥珀酸陰離子等之二羧酸陰離子；硫酸甲酯、硫酸乙酯等之硫酸酯陰離子。又，可使用：六氟磷酸離子、六氟砷酸離子、六氟銻酸離子、六氟鈮酸離子、六氟鉭酸離子等之含氟無機離子；苯二甲酸氫離子、馬來酸氫離子、水楊酸離子、苯甲酸離子、己二酸離子等之羧酸離子；苯磺酸離子、甲苯磺酸離子、十二烷苯磺酸離子、三氟甲烷磺酸離子、全氟丁烷磺酸離子等之磺酸離子；硼酸離子、磷酸離子等之無機氧酸離子；雙(三氟甲烷磺醯)亞胺離子、雙(五氟乙烷磺醯)亞胺離子、三(三氟甲烷磺醯)甲基化物離子、全氟烷基氟硼酸根離子(perfluoroalkyl fluoroborate ion)、全氟烷基氟磷酸根離子(perfluoroalkyl fluorophosphate ion)、硼二兒茶酚根 borodicatecholate)、硼二乙醇酸根(borodiglycolate)、硼二水楊酸根(borodisalicylate)、硼四(三氟乙酸根)(borotetrakis(trifluoroacetate))、雙(草酸根合)硼酸根(bis(oxalato)borate)等之四配位硼酸離子等之1種或2種以上。

於上述反應用溶劑中之陰離子的存在量(全部陰離子之存在量)，為對反應用溶劑100質量%，源自陰離子之化合物含有量的下限值較佳為1質量%，更佳為5重量%，再更佳為10質量%。又，上限值較佳為99.5質量%，更佳為95質量%，再更佳為90質量%。

又，反應用溶劑中所含有之全陰離子中，以上述通式(1)表示之陰離子的質量比例，對陰離子總量 100 質量%，下限較佳為 80 質量%。藉此，可更充分發揮於長期間之安定性，且可充分地提高反應速度。下限更佳為 90 質量%。

又，上述反應用溶劑可含有構成離子性液體之陽離子，亦可含有其他陽離子。此種本發明之反應用溶劑中所含有之陽離子，只要為作為溶劑之場合可適當地發揮作用者皆可，較佳者例如，由以下述通式(2)表示之鎓陽離子作為必須成分而構成者。

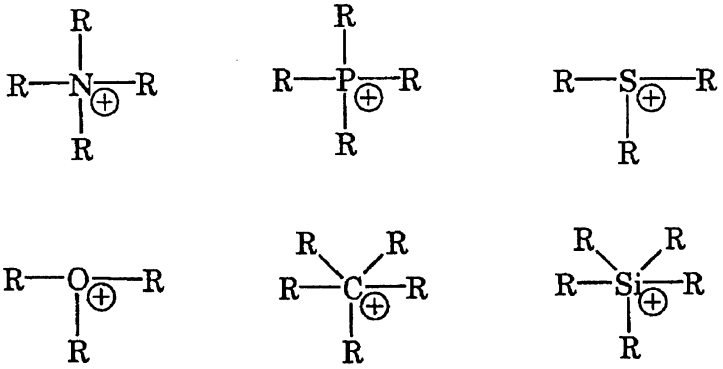
$$L^{\oplus}—R_s \qquad (2)$$

(式中，L 表示 C、Si、N、P、S 或 O。R 為相同或不同之有機基，亦可互相鍵結。s 為 3、4 或 5，為依 L 的價數而定之值。)

又，此等陽離子，以形成本發明之反應用溶劑中所含有的離子性液體之陽離子為佳。較佳為，上述離子性液體為由以上述通式(1)表示之陰離子與以上述通式(2)表示之陽離子所構成者。此場合，以上述通式(1)表示之陰離子與以上述通式(2)表示之陽離子所構成之離子性液體，係能於常溫下安定地保持熔融狀態的常溫熔融鹽，且含有此等熔融鹽之本發明之反應用溶係係可於長期間發揮更充分之安定性，又，可更提高於各種反應過程中之反應速度。又，熔融鹽係指於室溫至 80℃之溫度範圍中可安定地保持液體狀態者。

以上述通式(2)表示之鎓陽離子，更佳者為以下述通式

表示者。

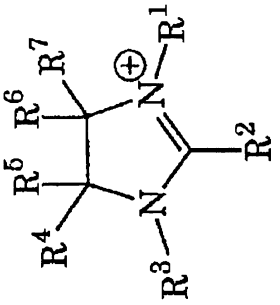


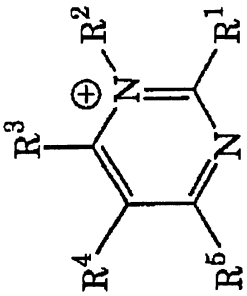
(式中，R為與上述通式(2)相同。)

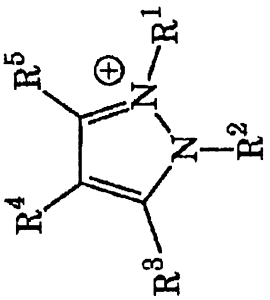
此等之中尤以由下述(I)~(IV)之鎓陽離子為更佳。

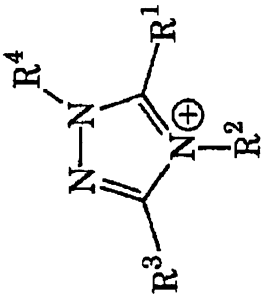
又，下述(I)~(III)之表示陽離子之式中，$R^1$~$R^{12}$表示相同或不同之有機基，亦可為相互鍵結者，較佳為例如：氫原子、氟原子、胺基、亞胺基、醯胺基、醚基、酯基、羥基、羧基、胺甲醯基、氰基、磺醯基、硫離子基(sulfido)、或直鏈、分枝鏈或環狀且可含有氮原子、氧原子、硫原子等之碳數1~18之烴基、碳化氟基等；更佳者為：氫原子、氟原子、氰基、磺醯基、碳數1~8之烴基、碳化氟基。

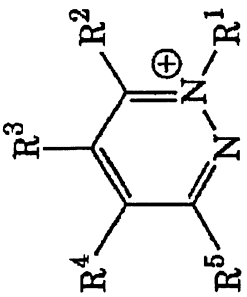
(1)以下述通式表示之10種之雜環鎓陽離子。

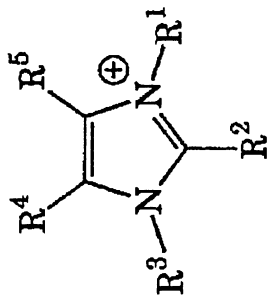


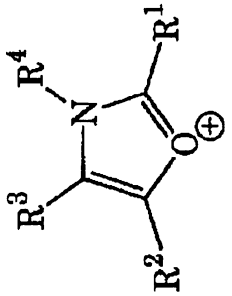


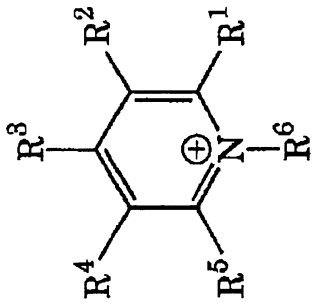


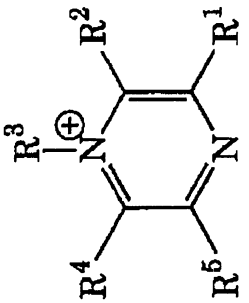


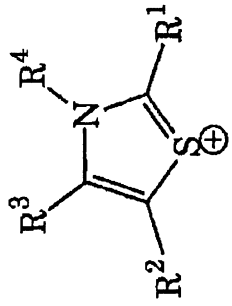




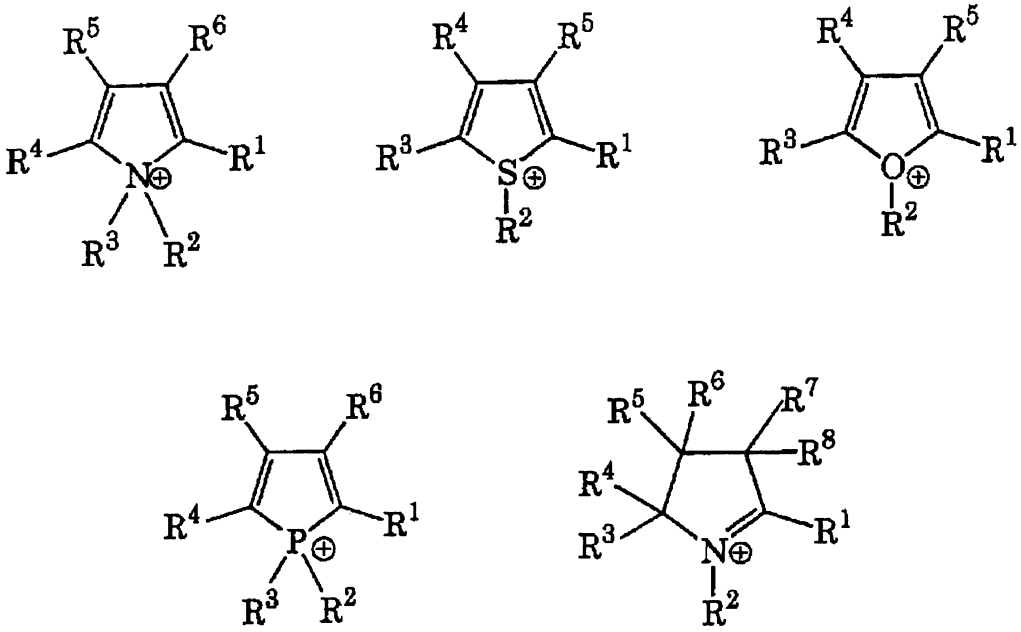




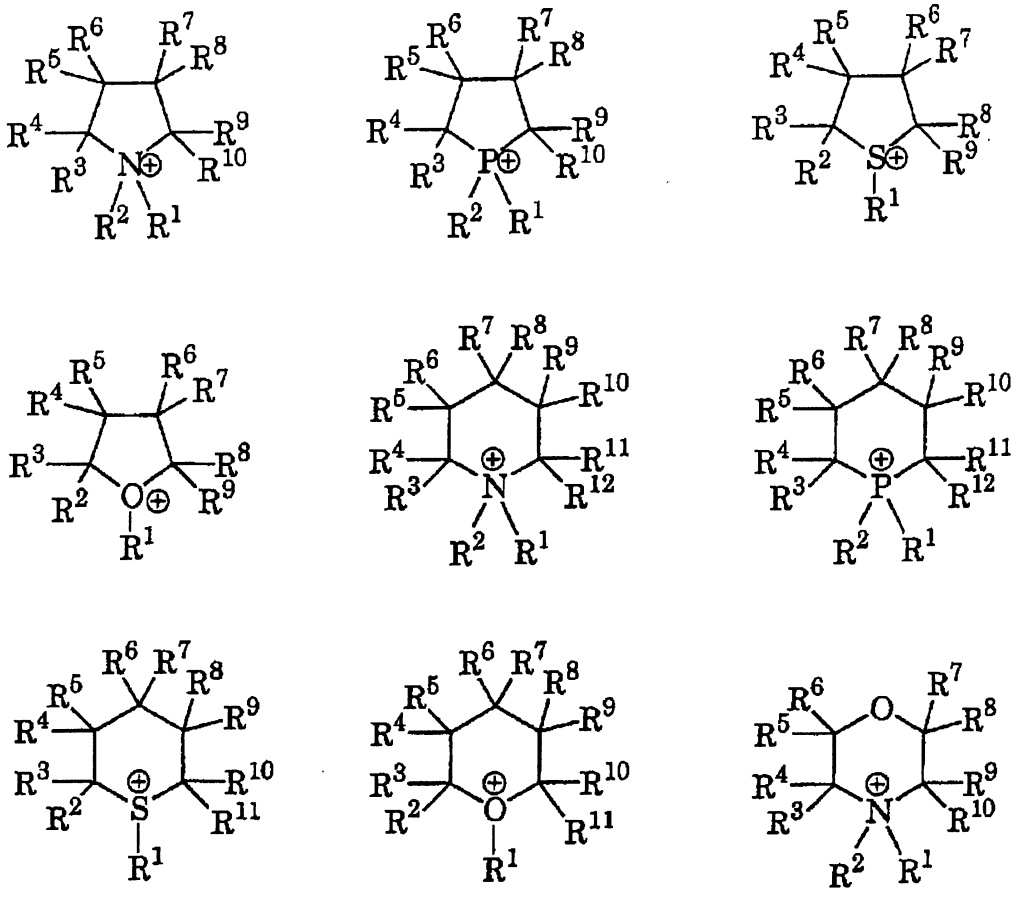




(II)以下述通式表示之5種不飽和鎓陽離子。

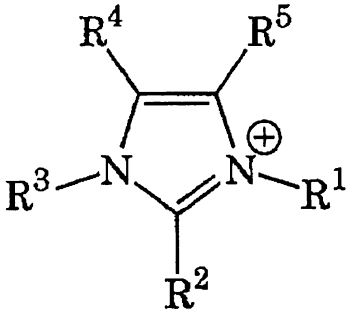


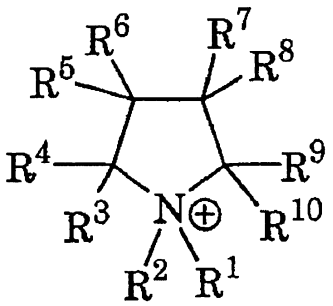
(III)以下述通式表示之9種飽和環鎓陽離子。

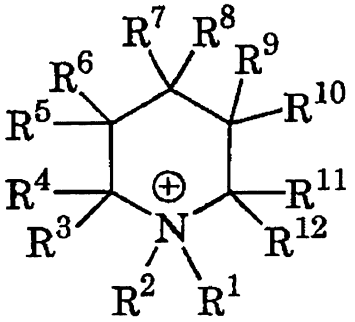


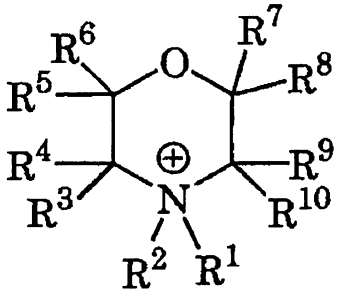
(IV) R 為 $C_1$~$C_8$ 的烷基之鏈狀鎓陽離子。

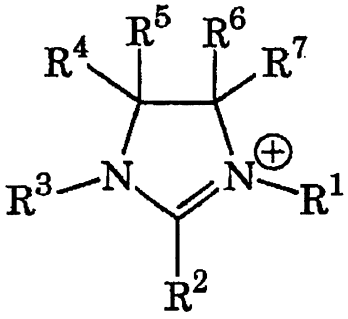
此等鎓陽離子中，特佳者為：於通式(2)中之 L 為氮原子者；最佳者為：以下述通式

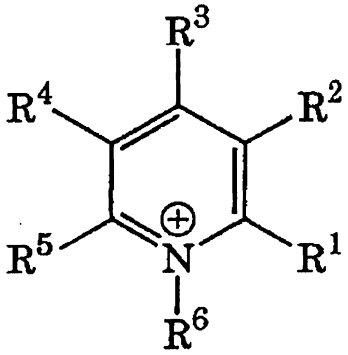












(式中，$R^1$~$R^{12}$ 為與以上述(I)~(III)通式中之 $R^1$~$R^{12}$ 相同。)表示之 6 種鎓陽離子、或三乙基甲基銨、二甲基乙基丙基銨、二乙基甲基甲氧基乙基銨、三甲基丙基銨、三甲基丁基銨、三甲基己基銨等之鏈狀鎓陽離子等。

於上述反應用溶劑中，陽離子之存在量(全部陽離子之存在量)之下限值，對存在於反應用溶劑之陰離子 1 莫耳，

較佳為 0.5 莫耳，更佳為 0.8 莫耳。又，上限值較佳為 2.0 莫耳，更佳為 1.2 莫耳。

又，反應用溶劑中所含有之全陽離子中之以上述通式(2)表示之鎓陽離子的質量比例，對陽離子總量 100 質量%，較佳之下限為 80 質量%。藉此，可更充分地發揮於長期間的安定性，且可充分地提高反應速度。更佳之下限為 90 質量%。

上述反應用溶劑可更進一步含有水或有機溶劑。有機溶劑可舉出例如：1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、冠醚、三乙二醇甲醚、四乙二醇二甲醚、二噁烷等之醚類；乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯等之碳酸酯類；碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、碳酸甲基苯基酯等之鏈狀碳酸酯類；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、2,3-二甲基碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亞乙烯酯、2-亞乙烯碳酸乙烯酯等之環狀碳酸酯類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸、丙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等之脂肪族羧酸酯類；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等之芳香族羧酸酯類；γ-丁內酯、γ-戊內酯、δ-戊內酯等之羧酸酯類；磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸二乙基甲基酯、磷酸三乙酯等之磷酸酯類；乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基戊二腈等之腈類；N-甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮(pyrrolidinon)、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯基

吡咯烷酮等之醯胺類；二甲碸、乙基甲基碸、二乙碸、環丁碸、3-甲基環丁碸、2,4-二甲基環丁碸等之硫化合物類；乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等之醇類；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、1,4-二噁烷、1,3-二氧五環烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、2,6-二甲基四氫呋喃、四氫吡喃等之醚類；二甲亞碸、甲基乙基亞碸、二乙基亞碸等之亞碸類；苯并腈、甲苯基腈等之芳香族腈類；硝基甲烷、1,3-二甲基-2 咪唑啶酮(imidazolidinone)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘧啶酮(pyrimidinone)、3-甲基-2-噁唑烷酮(oxazolidinone)等，可使用此等之 1 種或 2 種以上。此等之中，以碳酸酯類、脂肪族酯類、醚類為佳，以碳酸酯類為更佳，尤以γ-丁內酯、γ-戊內酯等之環狀酯類為最佳。

於上述反應用溶劑含有水或有機溶劑的場合，水或有機溶劑的含有比例之上限值以 99 質量%為佳。藉此，可充分降低揮發份，且例如於-55℃之低溫亦不會凍結，為化學性及熱安定性優異者。較佳為 85 質量%，更佳為 75 質量%，特佳為 65 質量%。又，下限值以 1 質量%為佳，較佳為 1.5 質量%，更佳為 20 質量%，特佳為 50 質量%。

又，於上述反應用溶劑含有非水系溶劑的場合，以控制水分含量為佳，藉此，可充分減輕水造成之影響，可提高反應效率。具體而言，於含有非水系溶劑的場合，上述反應用溶劑中之水份濃度的上限以 1 質量%為佳，以 0.1 質量%為更佳。又，下限值以 0.01 質量%為佳。

上述反應用溶劑，以於25℃之黏度為300mPa·s以下為佳，藉此，可充分提高反應效率。以200mPa·s以下為更佳，再更佳為100mPa·s以下。

上述黏度之測定方法並無特別限定，較佳為例如：於25℃，使用 TV-20 型黏度計錐板式(特其枚克公司製)測定之方法。

上述反應用溶劑，較佳係以具有共軛雙鍵之氮雜環陽離子為必須成分所構成者，藉此，可提高電化學安定性，可適用於更多的反應。

上述具有共軛雙鍵之氮雜環陽離子、與上述(I)之10種類的雜環鎓陽離子或上述(II)之5種類的不飽和鎓陽離子等之中，較佳為具有共軛雙鍵、且上述通式(2)中之L為氮原子者。

上述反應用溶劑之較佳者亦可為含有鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽所構成者。此等含有鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽所構成之本發明反應用溶劑為含有電解質者，亦可適用於電化學反應中。鹼金屬鹽以鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽為佳，鹼土金屬鹽以鈣鹽、鎂鹽為佳。尤以鋰鹽為更佳。

上述鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽可為以上述陰離子為必須成分之化合物，亦可為其他之化合物。

以上述陰離子為必須成分之化合物的場合，較佳為上述通式(1)所表示的陰離子之鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽為佳，以鋰鹽為更佳。此等鋰鹽，除了上述之較佳陰離子的鋰鹽之外，以 $LiC(CN)_3$、$LiSi(CN)_3$、$LiB(CN)_4$、$LiAl(CN)_4$、

$LiP(CN)_2$、$LiP(CN)_6$、$LiAs(CN)_6$、LiOCN、LiSCN 等為佳。

於其他化合物的場合，以在反應用溶劑中之解離常數大的電解質鹽為佳，較佳為例如：$LiCF_3SO_3$、$NaCF_3SO_3$、$KCF_3SO_3$ 等之三氟甲烷磺酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽；$LiN(CF_3SO_3)_3$、$LiN(CF_3CF_3SO_2)_2$ 等之全氟鏈烷(alkane)磺酸亞胺之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽；$LiPF_6$、$NaPF_6$、$KPF_6$ 等之六氟磷酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽；$LiClO_4$、$NaClO_4$ 等之過氯酸鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽；$LiBF_4$、$NaBF_4$ 等之四氟硼酸鹽；$LiAsF_6$、LiI、NaI、$NaAsF_6$、KI 等之鹼金屬鹽。此等之中，就溶解性或離子傳導度考量，以 $LiPF_6$、$LIBF_4$、$LiAsF_6$、全氟鏈烷磺酸亞胺之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽為佳。

又，上述反應用溶劑，亦可含有其他電解質鹽，較佳為：過氯酸四乙基銨等之過氯酸之四級銨鹽；$(C_2H_5)_4NBF_4$ 等之四氟硼酸之四級銨鹽、$(C_2H_5)_4NPF_6$ 等之四級銨鹽；$(CH_3)_4P \cdot BF_4$、$(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ 等之四級鏻鹽等，就溶解性或離子傳導度考量以四級銨鹽為佳。

上述反應用溶劑中之電解質鹽之存在量，對反應用溶劑 100 質量%，較佳之電解質鹽下限為 0.1 質量%，較佳之電解質鹽上限為 50 質量%。若未滿 0.1 質量%，離子之絕對量不足，有無法充分提高安定性之虞；若超過 50 質量%，則無法使離子之移動更加順暢。更佳之上限值為 30 質量%。

又，上述反應用溶劑亦可藉由含有質子而成為更適於電化學反應之溶劑。此等更進一步含有質子所成之反應用

溶劑亦為本發明之較佳形態之一。又，本發明中藉由含有可解離並產生質子之化合物，而使得溶劑中會有質子存在。

上述反應用溶劑中質子之存在量，較佳之下限為對反應用溶劑 0.01 莫耳/L，又，較佳之上限為 10 莫耳/L。若未滿 0.01 莫耳/L，質子之絕對量不足，有無法提高質子傳導度之虞；若超過 10 莫耳/L，質子之移動無法更順暢。更佳之上限為 5 莫耳/L。

上述反應用溶劑，只要可發揮本發明之作用效果，亦可含有 1 種或 2 種以上之上述以外的構成要素，例如，亦可含有各種無機氧化物微粒子。

上述無機氧化物微粒子，較佳為有安定之非電子傳導性、電化學性者。此等微粒子，較佳為：$\alpha$、$\beta$、$\gamma$-氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦(titania)、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇、氧化鈦(titanium oxide)、水滑石等之離子傳導性或非導電性陶瓷微粒子。

上述無機氧化物微粒子之比表面積以儘可能大為佳，具體而言，為以 BET 法為 $5m^2/g$ 以上為佳，以 $50m^2/g$ 以上為更佳。此等無機氧化物微粒子之結晶粒徑只要為可與反應用溶劑中之其他構成要素混合即可，其大小(平均結晶粒徑)以 0.01$\mu$m 以上為佳，又以 20$\mu$m 以下為佳。更佳者為 0.1$\mu$m 以上且 2$\mu$m 以下。

上述無機氧化物微粒子之形狀，可使用球形、卵形、立方體狀、長方體狀、圓筒狀、棒狀等之各種形狀者。

上述無機氧化物微粒子之添加量，對反應用溶劑 100 重量份，其上限以 100 重量份為佳。若超過 100 重量份，離子之移動有無法更順暢之虞；更佳者為：下限為 0.1 重量份，上限為 20 重量份。

又，此外亦可添加：乙酸酐、苯二甲酸酐、馬來酸酐、琥珀酸酐、均苯四甲酸酐等之酸酐或其酸化合物，三乙胺、甲基咪唑等之鹼性化合物。對反應用溶劑 100 質量%，添加量以 50 質量%以下為佳。以 0.01 質量%以上、20 質量%以下為更佳。

於上述反應用溶劑中，除上述鹽或溶劑之外亦可含有各種添加劑。添加添加劑有各種目的，可舉出：提高導電率、提高熱安定性、抑制因水合或溶解所致之電極劣化、抑制氣體產生、提高耐電壓、改善親和性等。此等添加劑可使用下述之 1 種或 2 種以上，該等為例如：對硝基苯酚、間硝基乙醯苯酚、對硝基苯甲酸等之硝基化合物；磷酸二丁酯、磷酸單丁酯、磷酸二辛酯、辛基膦酸單辛酯、磷酸等之磷化合物；硼酸或硼酸與多元醇(乙二醇、甘油、甘露糖醇、聚乙烯醇等)或與多醣類之配位化合物等之硼化合物；亞硝基化合物；尿素化合物；砷化合物；鈦化合物；矽酸化合物；鋁酸化合物；硝酸及亞硝酸化合物；2-羥基-N-甲基苯甲酸、二(三)羥基苯甲酸等之苯甲酸類；葡萄糖酸、重鉻酸、山梨酸、二羧酸、EDTA、氟羧酸、苦味酸、辛二酸、己二酸、癸二酸、雜多酸(鎢酸、鉬酸)、龍膽酸、硼二龍膽酸、水楊酸、N-胺基水楊酸、硼二原兒茶酸

(borodiprotocatechuic acid)、硼二焦兒茶酚(borodipyrocatechol)、胺基甲酸(carbamic acid)、硼酸、硼二間羥苯酸、間羥苯酸、戊二酸、二硫代胺基甲酸等之酸類；該等之酯、該等之醯胺及其鹽；矽烷偶合劑；二氧化矽、胺基矽酸鹽等之矽化合物；三乙胺、六亞甲基四胺等之胺化合物；L-胺基酸類；苯(benzol)；多元苯酚；8-氧喹啉；氫醌；N-甲基焦兒茶酚；喹啉；硫代苯甲醚、硫代甲酚、硫代苯甲酸等之硫化合物；山梨糖醇；L-組氨酸等。

上述添加劑之含有量並無特別限定，例如對反應用溶劑100質量%，較佳為0.1質量%以上且為20質量%以下，更佳為以0.5質量%以上10質量%以下。

本發明之反應用溶劑，於各種反應過程中有經時安定性，且可充分提高反應效率，故可用於各種反應中。可較佳地適於下述諸反應，較佳為例如：自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合、配位聚合、光聚合、放射線聚合、開環聚合、加成聚合、聚縮合、加成縮合、電解聚合、氧化聚合、高分子反應、脫鹵聚合等之聚合反應；共軛二烯之短鏈聚合(telomerization)；烯烴之二量化、烯烴之寡聚合、烯烴之聚合、烯烴之烷基化、烯烴之氫化、烯烴複分解、烯烴之加氫甲醯化、烯烴之閉環複分解、烯烴之開環複分解聚合、烯烴之對稱或不對稱環氧化(含雜原子取代之烯烴)、烯烴之環丙烷化等之烯烴之反應；縮合反應、氫化反應、異構化反應、鈴木交聯偶合反應、胺基化反應、鏈烷之部分氧化、消旋混合物之動態分割、亞胺之氫化、酮之

氫化、移動型氫化、芳香族有機化合物之羥基化等反應。如上述般，本發明亦為使用上述反應用溶劑之方法。

於上述反應之中，較佳為用於聚合反應，上述反應用溶劑為聚合用溶劑之形態亦為本發明之較佳形態之一。將上述反應用溶劑使用於聚合反應中時，可充分抑制上述反應用溶劑與原料單體和生成之聚合物等之反應，同時聚合反應速度可大幅地提高，且可大幅提高聚合效率。

本發明亦為製造使用上述反應用溶劑所得之化合物的製造方法。又，所得之化合物亦含聚合物，藉由此種製造方法所得到之化合物亦為本發明之一。

於上述製造方法中，反應用溶劑之使用量可依待進行之反應而適當地選擇，並無特別限定。例如，於使用反應用溶劑進行聚合反應以得到聚合物的場合，對原料之單體總量 100 重量份，較佳為反應用溶劑之下限定為 50 重量份，上限定為 10000 重量份，更佳為下限為 100 重量份、上限為 5000 重量份。

又，上述製造方法中之反應溫度或反應時間、原料量等之反應條件可依待進行之反應而適當地設定。

本發明之反應用溶劑，由於為上述般的構成，於各種反應過程中，不會揮發、亦不會與原料和生成物反應，有經時安定性且可充分提高反應效率，故可較佳地適合於各種反應中。

【實施方式】

以下，揭示實施例以更詳細地說明本發明，惟，本發

明並非僅限定於此等實施例。又，只要未特別說明，「%」係指「質量%」。

於下述實施例等中，數量平均分子量及多分散度係藉由依據苯乙烯換算之 GPC(凝膠滲透色層分析)來測定。

機種：東曹公司製 HLC-8020

管柱：TSKgel $GMH_{XL}$-L (2 支)

開展溶劑：THF

流速：1mL/分

標準：使用標準聚苯乙烯

<作為離子性液體之聚合用溶劑之使用>

(實施例 1)

於試驗管中加入作為溶劑之 EMImDCA 2mL、作為單體之甲基丙烯酸甲酯(MMA)1g、作為起始劑且對單體 1 莫耳為 5 毫莫耳的偶氮雙異丁腈，在氮氣環境氣氛下，於 70℃進行聚合 20 小時。聚合物之回收則藉由再沈澱於甲醇來進行。

得到之聚合物之產率為 63.1%、數量平均分子量為 16.6 萬，多分散度為 4.3。

(實施例 2~3 及比較例 1)

除了將溶劑改為 EMImTCM(實施例 2)、EMImTFSI(實施例 3)或甲苯(比較例 1)之外，係以與實施例 1 相同的條件進行 MMA 之聚合，所得到之聚合物的物性以與實施例 1 相同的做法求出。結果示於表 1。

[表 1]

| | 溶劑 | 產率 | 數量平均分子量 | 多分散度 |
|---|---|---|---|---|
| 實施例 1 | EMImDCA | 63.1 | 16.6 萬 | 4.3 |
| 實施例 2 | EMImTCM | 26.9 | 8.9 萬 | 2.4 |
| 實施例 3 | EMImTFSI | 40.6 | 11.5 萬 | 2.6 |
| 比較例 1 | 甲苯 | 33.1 | 4.3 萬 | 1.8 |

表 1 中之記載係如下述：

EMImDCA：1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氰基醯胺

EMImTCM：1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氰基甲基化物

EMImTFSI：1-乙基-3-甲基咪唑鎓雙(三氟甲烷磺醯基亞胺)

<作為離子性溶液之反應用溶劑之使用(離子性液體中之有機合成實施例)>

(實施例 4)

於離子性液體中進行下述之有機合成反應。

於 EMImDCA 5mL 中加入三乙胺 0.86mL 與乙醇 0.36mL。對其滴入丙烯酸氯化物 0.5mL。由反應後之溶液得到丙烯酸乙酯。對合成之化合物以 $^{1}$H-NMR 進行構造確認，得到化學位移(shift)為 1.3ppm(t)、4.2ppm(q)、5.8ppm(d)、6.1ppm(q)、6.4ppm(d)。

(實施例 5~6)

除了使用 EMImTCM(實施例 5)或 EMImTFSI(實施例 6)代替 EMImDCA 之外，係以與實施例 4 同樣的做法進行反應，得到丙烯酸乙酯。對合成之化合物以 $^{1}$H-NMR 進行構造確認，得到之化學位移，於實施例 5 及實施例 6 皆為 1.3ppm(t)、4.2ppm(q)、5.8ppm(d)、6.1ppm(q)、6.4ppm(d)。

由於本發明之反應用溶劑係如上述之構成，故於各種反應過程中不會揮發、亦不會與原料或生成物反應、經時性安定且可充分提高反應效率，可較佳地適用於各種反應中。

本申請案，係依據 2005 年 7 月 27 日提出申請之日本專利申請案第 2005-217419 號「反應用溶劑及使用其之製造方法」主張優先權。將該申請案之內容全部援用於本申請案中。

【圖式簡單說明】

無

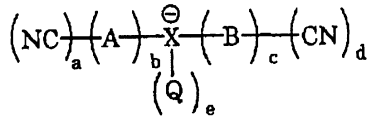
【主要元件符號說明】

無

## 五、中文發明摘要：

提供於各種反應過程中不會揮發、不會與原料或生成物反應、經時性安定且可充分提高反應效率之反應用溶劑及使用該溶劑之製造方法。

該反應用溶劑所含之離子性液體係具有以下述通式(1)表示之陰離子。



(1)

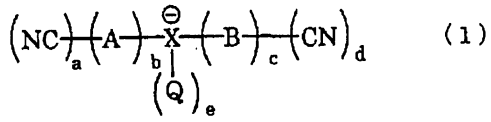
(式中，X表示擇自B、C、N、O、Al、Si、P、S、As及Se所構成的群中之至少1種元素；A及B表示相同或不同之有機連結基；Q表示有機基；a為1以上之整數、b、c、d及e為0以上之整數。)

## 六、英文發明摘要：

無

## 十、申請專利範圍：

1. 一種反應用溶劑，其特徵在於，係含有具有以下述通式(1)表示之陰離子之離子性液體。



(1)

(式中，X表示擇自B、C、N、O、Al、Si、P、S、As及Se所構成的群中之至少1種元素；A及B表示相同或不同之有機連結基；Q表示有機基；a為1以上之整數、b、c、d及e為0以上之整數。)

2. 如申請專利範圍第1項之反應用溶劑，該反應用溶劑為聚合用溶劑。

3. 一種製造方法，其特徵在於，係使用申請專利範圍第1或2項之反應用溶劑來製造化合物。

## 十一、圖式：

無

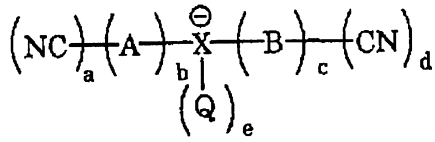
## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)