

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

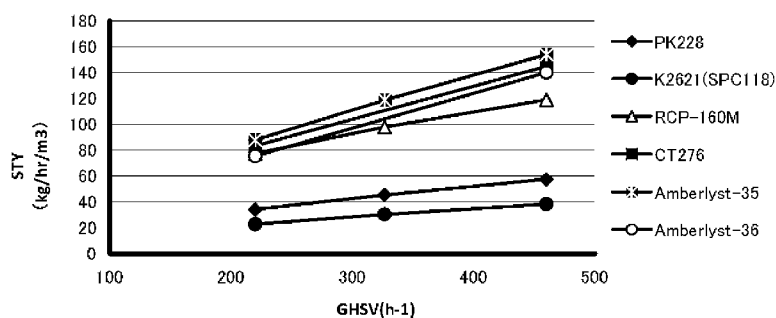
WO 2014/157412 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 43/184 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058679
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-075151 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中野 靖之(NAKANO Yasushi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 笹沼 貴(SASANUMA Takashi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁(OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田 2 丁目 5 番 3 号 児谷ビル 1 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLOALKYL ALKYL ETHER COMPOUND

(54) 発明の名称: シクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法

【図3】



(57) Abstract: The present invention is a method for producing a cycloalkyl alkyl ether compound represented by formula (1): R¹-O-R² (wherein R¹ represents an alkyl group which has 1 to 10 carbon atoms and may have a substituent, or a cycloalkyl group which has 3 to 8 carbon atoms and may have a substituent; and R² represents a cyclopentyl group which may have a substituent, or a cyclohexyl group which may have a substituent). The method comprises reacting a gas form of cyclopentene which may have a substituent or cyclohexene which may have a substituent with a gas form of an alcohol compound represented by formula (2): R¹OH (wherein R¹ is as defined above) in the presence of an acidic ion exchange resin, wherein the acidic ion exchange resin to be used is one which has a specific surface area of 20 to 50 m²/g, an average pore diameter of 20 to 70 nm and a total exchange capacity of 4.8 to 6.0 eq/L-R wet resin.

(57) 要約: 本発明は、酸性イオン交換樹脂の存在下に、置換基を有してもよいシクロペンテン、又は置換基を有してもよいシクロヘキセンと、式(2): R¹OH (R¹は、置換基を有してもよい炭素数1~10のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数3~8のシクロアルキル基を表す。)で表されるアルコール化合物を気体状態で反応させる、式(1): R

[続葉有]

WO 2014/157412 A1



¹—O—R²（式中、R¹は前記と同じ意味を表し、R²は、置換基を有していてもよいシクロペンチル基又は置換基を有していてもよいシクロヘキシル基を表す。）で表されるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法において、酸性イオン交換樹脂として、比表面積が20～50m²/gであり、平均孔径が20～70nmであり、且つ総交換容量が4.8～6.0eq/L-R湿潤樹脂であるものを用いるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：シクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、電子部品・精密機械部品の洗浄用溶剤、化学反应用溶剤、抽出用溶剤、結晶化用溶剤、クロマトグラフィー溶離液、電子・電気材料の溶剤及び剥離剤等として有用なシクロアルキルアルキルエーテル化合物を工業的に有利に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、固体酸触媒の存在下、オレフィンとアルコールの付加反応によりエーテル類を製造する方法が知られている。例えば、特許文献1には、触媒として結晶性アルミノシリケートを用いる方法が、特許文献2には、触媒として外表面酸点の多い特殊なアルミノシリケートを用いる方法が、特許文献3には、触媒としてヘテロポリ酸の有する結晶水を該ヘテロポリ酸1分子あたり平均3.0分子以下に調整されたタングステンの酸化物を用いる方法が、特許文献4には、触媒として、含水量が5質量%以下の酸性イオン交換樹脂を用いる方法が開示されている。

[0003] しかしながら、この方法には次のような問題があった、すなわち、これらの固体酸触媒を用い、脂環式オレフィンを出発原料としてシクロアルキルアルキルエーテルを工業的規模で製造する場合、長時間の連続運転時に触媒活性が経時的に低下する。そのため、活性の低下した触媒を頻繁に再生させたり、新たに補充や交換をしたりしなければならなかった。

[0004] この問題を解決する方法として、特許文献5には、原料脂環式オレフィンとして、鎖状共役ジエン化合物の含有量が10ppm以下であるものを用いる方法が、特許文献6には、原料脂環式オレフィンとして、鎖状共役ジエン化合物と環状共役ジエン化合物の含有量が共に10ppm以下であるものを用いる方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法は、触媒活性の経時的な低下を抑制できる方

法ではあるものの、反応効率や生産性の面で十分に満足のいく製造方法とはいえなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭59－25345号公報
特許文献2：特開昭61－249945号公報
特許文献3：特開平5－163188号公報
特許文献4：国際公開2003－2500号パンフレット
特許文献5：特開2004－292358号公報
特許文献6：国際公開2007－58251号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記した従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、触媒活性の経時的な低下が少なく、かつ、原料供給を大きくした場合であっても、高い反応効率でシクロアルキルアルキルエーテルを製造することができる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、比表面積、平均孔径、及び、総交換容量が特定の範囲にある酸性イオン交換樹脂の存在下に、シクロペンテン類又はシクロヘキセン類とアルコール化合物とを気体状態で反応させると、原料供給量を大きくした場合でも、高い反応効率でシクロアルキルアルキルエーテルを安定して製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0008] かくして本発明によれば、〔1〕～〔4〕のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法が提供される。
- 〔1〕酸性イオン交換樹脂の存在下に、置換基を有していてもよいシクロペンテン、又は置換基を有していてもよいシクロヘキセンと、式（2）： R^1O

H（式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～8のシクロアルキル基を表す。）で表されるアルコール化合物を気体状態で反応させる、式（1）： R^1-O-R^2 （式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^2 は、置換基を有していてもよいシクロペンチル基又は置換基を有していてもよいシクロヘキシル基を表す。）で表されるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法において、酸性イオン交換樹脂として、比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $20 \sim 70 \text{ nm}$ であり、且つ総交換容量が $4.8 \sim 6.0 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂であるものを用いるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。

[0009]〔2〕前記式（1）における R^1 が炭素数1～10のアルキル基であり、 R^2 がシクロペンチル基である〔1〕に記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。

〔3〕前記イオン交換樹脂の比表面積が $35 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ である〔1〕又は〔2〕に記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。

〔4〕前記イオン交換樹脂の総交換容量が $5.0 \sim 5.5 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂である〔1〕～〔3〕いずれかに記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、触媒活性の経時的な低下が少なく、かつ、原料供給を大きくした場合であっても、高い反応効率でシクロアルキルアルキルエーテルを製造することができる。

本発明の製造方法によれば、目的とするシクロアルキルアルキルエーテル化合物を工業的に有利に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の製造方法を実施するための反応装置の模式図である。

[図2]本発明の製造方法を実施するための反応装置と蒸留装置を組み合わせた装置の模式図である。

[図3]空間速度〔反応管単位容積当たりの原料ガス流入速度 (h^{-1})、以下「 $\text{GHSV} (\text{h}^{-1})$ 」と記載する場合がある。〕と、酸性イオン交換樹脂 1 m^3 当たりの反応時間 1 時間におけるシクロペンチルメチルエーテル生成量 (kg)〔以下、「 $\text{STY} (\text{kg}/\text{hr}/\text{m}^3)$ 」と記載する場合がある。〕との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法は、酸性イオン交換樹脂の存在下に、置換基を有していてもよいシクロペンテン、又は置換基を有していてもよいシクロヘキセンと、式 (2) : R^1OH で表されるアルコール化合物 (以下、「アルコール化合物 (2)」ということがある。) とを気体状態で反応させる、式 (1) : $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$ で表されるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法において、酸性イオン交換樹脂として、比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $20 \sim 70 \text{ nm}$ であり、且つ総交換容量が $4.8 \sim 6.0 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂であるものを用いることを特徴とする。

[0013] 本発明の製造方法は、置換基を有していてもよい (シクロペンテン又はシクロヘキセン) と、アルコール化合物 (2) とを反応させるものである。

本発明に用いる置換基を有していてもよい (シクロペンテン又はシクロヘキセン) の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基等の炭素数 1～4 のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*sec*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数 1～4 のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基等の炭素数 1～4 のアルキルチオ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が特に

好ましい。

[0014] 置換基を有していてもよいシクロペンテン（以下、「シクロペンテン類」ということがある。）の具体例としては、シクロペンテン；1-メチルシクロペンテン、2-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、3-エチルシクロペンテン、3-sec-ブチルシクロペンテン、2-t-ブチルシクロペンテン、1, 3-ジメチルシクロペンテン等のアルキルシクロペンテン；3-メトキシシクロペンテン、3-エトキシシクロペンテン、2-sec-ブトキシシクロペンテン、3-t-ブトキシシクロペンテン等のアルコキシシクロペンテン；3-メチルチオシクロペンテン、3-エチルチオシクロペンテン、2-sec-ブチルチオシクロペンテン、3-t-ブチルチオシクロペンテン等のアルキルチオシクロペンテン；1-フルオロシクロペンテン、2-クロロシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、2-ブロモシクロペンテン、3-ブロモシクロペンテン等のハロゲン化シクロペンテン；1-フェニルシクロペンテン等のアリールシクロペンテン；等が挙げられる。

[0015] 置換基を有していてもよいシクロヘキセン（以下、「シクロヘキセン類」ということがある。）の具体例としては、シクロヘキセン；1-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3-エチルシクロヘキセン、3-sec-ブチルシクロヘキセン、2-t-ブチルシクロヘキセン、1, 3-ジメチルシクロヘキセン等のアルキルシクロヘキセン；3-メトキシシクロヘキセン、3-エトキシシクロヘキセン、2-sec-ブトキシシクロヘキセン、3-t-ブトキシシクロヘキセン等のアルコキシシクロヘキセン；3-メチルチオシクロヘキセン、3-エチルチオシクロヘキセン、2-sec-ブチルチオシクロヘキセン、3-t-ブチルチオシクロヘキセン等のアルキルチオシクロヘキセン；1-フルオロシクロヘキセン、2-クロロシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、4-クロロシクロヘキセン、2-ブロモシクロヘキセン、3-ブロモシクロヘキセン等のハロゲン化シクロヘキセン；1-フェニルシクロヘキセン、4-フェニルシクロヘキセン等のアリ

ールシクロヘキセン；等が挙げられる。

これらの中でも、シクロペンテン又はシクロヘキセンが好ましく、シクロペンテンが特に好ましい。

[0016] 本発明に用いるアルコール化合物（２）は、式（２）： R^1OH で表される化合物であり、式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基を表す。

[0017] 置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数１～１０のアルキル基；メトキシメチル基、１-メトキシエチル基、２-エトキシ-*tert*-ブチル基、２-エトキシ-*n*-ヘキシル基等のアルコキシアルキル基；メチルチオメチル基、１-メチルチオエチル基、２-メチルチオ-*tert*-ブチル基、４-メチルチオ-*n*-ヘキシル基等のアルキルチオアルキル基；クロロメチル基、ブロモメチル基、１-クロロエチル基、２-ブロモ-*tert*-ブチル基、２-クロロ-*n*-ヘキシル基等のハロゲン化アルキル基；等が挙げられる。

[0018] 置換基を有していてもよい炭素数３～８のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数３～８のシクロアルキル基；２-メトキシシクロプロピル基、３-エトキシシクロヘキシル基等のアルコキシシクロアルキル基；２-メチルチオシクロプロピル基、３-エチルチオシクロヘキシル基等のアルキルチオシクロアルキル基；２-クロロシクロプロピル基、３-ブロモシクロヘキシル基等のハロゲン化シクロアルキル基；等が挙げられる。

[0019] アルコール化合物（２）の具体例としては、メタノール、エタノール、２-メトキシエタノール、*n*-プロパノール、２-クロロ-*n*-プロパノール

、イソプロパノール、*n*-ブタノール、3-メチルチオ-*n*-ブタノール、2-ブロモ-*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、シクロプロピルアルコール等の前記式(2)においてR¹が置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基であるアルコール化合物；シクロペンチルアルコール、2-クロロシクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール等の前記式(2)においてR¹が置換基を有していてもよい炭素数3~8のシクロアルキル基であるアルコール化合物が挙げられる。

[0020] これらの中でも、本発明の効果がより効果的に得られることから、シクロペンテン又はシクロヘキセンと、前記式(2)においてR¹が炭素数1~10のアルキル基であるアルコール化合物とを用いるのが好ましく、シクロペンテンと、前記式(2)においてR¹が炭素数1~10のアルキル基であるアルコール化合物を用いるのがより好ましい。

[0021] アルコール化合物(2)の使用量は、シクロペンテン類(シクロヘキセン類)1モルに対して、通常0.002~11モル、好ましくは0.02~7モルである。また、反応温度は、通常50~150℃、好ましくは80~120℃の範囲である。

[0022] 本発明においては、反応触媒として、特定の酸性イオン交換樹脂を用いる。

酸性イオン交換樹脂は、微細な三次元網目構造の高分子基体に酸性のイオン交換基を有する不溶性で多孔質の合成樹脂からなり、一般的に陽イオン交換樹脂と称されるものである。

また、酸性イオン交換樹脂は、幾何学的構造面からの分類としてゲル型、ポーラス型、ハイポーラス型に大別することができるが、本発明においてはいずれの型のものも使用することができる。

[0023] 酸性イオン交換樹脂としては、スチレン系の高分子基体に、イオン交換基としてスルホン酸基を有する強酸性カチオンイオン交換樹脂；アクリル系や

メタクリル系の高分子基体にイオン交換基としてアクリル酸基又はメタクリル酸基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂；等が挙げられる。

[0024] 本発明において用いる酸性イオン交換樹脂は、比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $35 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $20 \sim 70 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ 、より好ましくは $22 \sim 30 \text{ nm}$ であり、且つ総交換容量が $4.8 \sim 6.0 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂、好ましくは $5.0 \sim 5.5 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂、より好ましくは $5.2 \sim 5.4 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂であるものである。

このような酸性イオン交換樹脂（以下、「酸性イオン交換樹脂A」ということがある。）を用いることで、触媒活性の経時的な低下が少なく、かつ、原料供給を大きくした場合であっても、高い反応効率で目的とするシクロアルキルアルキルエーテルを製造することができる。

[0025] ここで、比表面積とは、単位質量（g）あたりの表面積（ m^2 ）をいう。比表面積は大きいほうが触媒としての機能がよいといえるが、比表面積が大きいとその物体は系内で不安定となる。

平均孔径とは、細孔の孔径（nm）の平均値をいう。

総交換容量とは、湿潤状態（樹脂はこの状態での市販が普通）の単位樹脂量あたりのイオン交換にかかわる全部のイオン交換基数をいう。本願においては、酸性イオン交換樹脂1 Lあたりの当量、すなわち「 eq/L-R 」で表す（Rは湿潤樹脂を示す。）。

[0026] また、酸性イオン交換樹脂Aの見かけ密度（ g/L-R ）は、通常 $500 \sim 1000$ 、好ましくは $600 \sim 900$ である。見かけ密度とは、一般的には、固体自身と内部空隙を体積とした場合の密度のことである。

[0027] 酸性イオン交換樹脂の、比表面積、平均孔径、総交換容量、及び見かけ密度は、公知の方法で測定し、求めることができる。

[0028] 酸性イオン交換樹脂Aは、通常プロトン型で使用され、通常の再生処理を行なうことにより繰り返して使用することができる。

[0029] 本発明においては、酸性イオン交換樹脂として市販されているものの中か

ら、比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $20 \sim 70 \text{ nm}$ であり、且つ総交換容量が $4.8 \sim 6.0 \text{ eq/L}$ の湿潤樹脂であるものを用いることも好ましい。

本発明に用いる酸性イオン交換樹脂の好ましい具体例としては、商品名：CT276（ピューロライト社製）、商品名：アンバリスト35、アンバリスト36（オルガノ社製）等が挙げられる。

[0030] また、酸性イオン交換樹脂Aは脱水して用いるのが好ましい。水含有量は、5質量%以下とするのが好ましく、3質量%以下とするのがより好ましく、2質量%以下とするのが特に好ましい。水含有量が5質量%以下の酸性イオン交換樹脂Aを用いることにより、高い選択率及び転化率で目的とするシクロアルキルアルキルエーテル化合物を得ることができる。

[0031] 水含有量が5質量%以下の酸性イオン交換樹脂Aを得るには、使用前に予め乾燥して水分を除去すればよい。酸性イオン交換樹脂Aを乾燥する方法は、乾燥して水含有量が5質量%以下の酸性イオン交換樹脂Aが得られる方法であれば特に制約されない。

[0032] 乾燥する方法としては、通常加熱脱水操作を採用できる。加熱脱水操作としては、例えば、(i) 通常の乾燥機内に酸性イオン交換樹脂Aを収容し、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 100^\circ\text{C}$ で数分から数時間加熱する方法；(ii) 酸性イオン交換樹脂Aを不活性な気体流通条件下に、所定温度（室温から 100°C 程度）で数分から数時間加熱乾燥する方法；及び(iii) 前記(i)と(ii)の方法の組み合わせ；等が挙げられる。

[0033] 後者の方法において用いる不活性な気体としては、例えば、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。また、不活性な気体の流通速度は特に限定されないが、加熱温度での気体体積換算で装置内空間速度として、通常、 $1 \sim 200 \text{ h}^{-1}$ である。

[0034] 酸性イオン交換樹脂Aの存在下に、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）と、アルコール化合物(2)とを接触させる方法は特に制限されない。例えば、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物(2)と

の混合物（以下、「混合物」ともいう。）に、酸性イオン交換樹脂Aを添加して攪拌する方法（バッチ式）や、酸性イオン交換樹脂Aをカラム内に充填し、該カラム（以下、「反応カラム」という。）中に混合物を流通させる方法（流通式）等を用いることができる。これらの中でも、作業効率及び連続的に反応生成物の精製を行なうことができる観点から、流通式を採用するのがより好ましい。

[0035] 前記混合物を調製するには、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）とを所定割合で混合すればよい。この場合、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）との混合液を予め調製しておき、それをタンクに貯蔵し、該タンクから反応カラムに気体状態で送り込むこともできるし、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）とを別々のタンクに貯蔵しておき、そこからシクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）とを別々に送液し、反応カラム内に入る直前に両者を混合して気体状態とすることもできる。得られる混合物の含水量は、より効率よく目的物を得るためには少ない方が好ましいが、好ましくは1質量%以下、特に好ましくは500ppm以下である。

[0036] バッチ式を採用する場合には、反応器に酸性イオン交換樹脂A、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）とを所定量添加して、所定温度、所定圧力で反応混合物を攪拌する。この場合の酸性イオン交換樹脂Aの使用量は、通常、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）100重量部に対し、0.01～200重量部、好ましくは0.1～150重量部、より好ましくは1～100重量部の範囲である。

[0037] バッチ式の場合、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）との使用割合は特に制約されないが、アルコール化合物（2）を過剰に用いるのが好ましい。バッチ式の場合には、混合物が加熱されている時間が長くなるため、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）が過剰の状態では反応させると、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）の重合物が生成す

るおそれがあるからである。シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（２）との使用割合は、〔（シクロペンテン類（シクロヘキセン類））／（アルコール化合物（２））のモル比で、通常１／１～１／５０、好ましくは１／１～１／３０、より好ましくは１／１～１／２０である。

[0038] 流通式を採用する場合には、混合物を反応カラム中に流通させる。この場合、用いるカラムは加熱装置を有するものを使用し、所定温度（反応温度）に加熱した反応カラム中に混合物を気体状態で流通させる。

[0039] この気相－固相反応を実施する方法としては、例えば、図１（ａ）に示すように、混合液の貯蔵タンク１ａから混合液を送液し、加熱・気化装置２ａにより混合液を気体状態とし、気体状態で反応カラム３ａに送り込む方法が挙げられる。複数の反応カラムを使用する場合には、反応カラムのみならず、反応カラム間を連結する連結管も所定温度に保温しておくのが好ましい。

[0040] 流通式により実施するより具体的な方法としては、図１（ａ）に示す、酸性イオン交換樹脂Ａを充填した反応カラム３ａを単独で用いる方法の他、図１（ｂ）に示すように、複数の酸性イオン交換樹脂Ａを充填した複数の反応カラム３ｂ、３ｃを直列に連結させて反応を行なう方法、図１（ｃ）に示すように、複数の反応カラム３ｄ、３ｅ、３ｆを直列と並列に連結して反応を行う方法等が挙げられる。複数の反応カラムを組み合わせる場合には、シクロペンテン類〔（シクロヘキセン類）又はアルコール化合物（２）〕の転化率をさらに向上させることができる。

[0041] 用いるカラムの大きさは特に限定されず、反応規模に応じて種々の大きさのものを選択して使用できる。複数の反応カラムを組み合わせる場合には、それぞれのカラムに充填する酸性イオン交換樹脂Ａは同じであっても、異なる種類のものであってもよい。

[0042] また、混合物を酸性イオン交換樹脂Ａを充填した反応カラム中を流通させる方法としては、図１（ｂ）に示すごとく、反応カラム３ｂ、３ｃの上部から混合物を流通させるダウンフロー式であっても、反応カラムの下部側から混合物を流通させるアップフロー式（図示を省略）であってもよい。より高

い転化率及び選択率で目的物が得られる観点から、ダウンフロー方式が好ましい。

[0043] 混合物が反応カラム中を通過するときの圧力は、通常、常圧から30 MPa、好ましくは常圧から10 MPa、より好ましくは常圧から5 MPaの範囲である。また、流通式を採用する場合における混合物の空間速度は、通常50～1000 h⁻¹、好ましくは200～800 h⁻¹の範囲である。また、複数の反応カラムを使用する場合には、反応温度、流通速度などを反応カラム毎に変化させることができる。

[0044] 流通式の場合、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）との使用割合は特に制約されないが、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）を過剰に用いるのが好ましい。流通式の場合は、混合物が加熱されている時間が短いので、シクロペンテン類（シクロヘキセン類）が重合することがない一方で、アルコール化合物（2）を過剰に用いると、ジアルキルエーテルの副生量が増大するからである。シクロペンテン類（シクロヘキセン類）とアルコール化合物（2）との使用割合は、〔シクロペンテン類（シクロヘキセン類）〕／（アルコール化合物（2））のモル比で、通常1／3～20／1、好ましくは1／3～10／1、より好ましくは1／3～5／1、さらに好ましくは1／3～3／1である。

[0045] 反応終了後は、反応液を溶媒抽出、蒸留等の通常分離・精製方法によって、目的とするシクロアルキルアルキルエーテル化合物を単離することができる。蒸留は複数回行なってもよい。

[0046] 蒸留装置としては、例えば、精留塔を有する連続精留装置などの公知の蒸留装置を使用することができる。また、図2に示すように、酸性イオン交換樹脂Aを充填した反応カラム3 g中に混合液を流通させた後、得られた反応液を反応カラム3 h中に通過させ、例えば、ラシヒリングを充填した蒸留装置4により連続的に蒸留することもできる。この方法によれば、未反応のシクロペンテン類（シクロヘキセン類）及びアルコール化合物（2）を配管5により反応カラム3 gに戻し、再度反応に供することができ、より高い転化

率で目的物を得ることができる。

[0047] 反応は無溶媒で行うこともできるし、原料のシクロペンテン類又はシクロヘキセン類を溶解し、水と混合しない不活性な溶媒で希釈して行なうこともできる。

[0048] 用いる溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカンなどの脂肪族飽和炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、アニソール、クメン、ニトロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；シクロペンタン、アルキル置換シクロペンタン類、アルコキシ置換シクロペンタン類、ニトロ置換シクロペンタン類、シクロヘキサン、アルキル置換シクロヘキサン類、アルコキシ置換シクロヘキサン類、ニトロ置換シクロヘキサン類、シクロヘプタン、アルキル置換シクロヘプタン類、アルコキシ置換シクロヘプタン類、ニトロ置換シクロヘプタン類、シクロオクタン、アルキル置換シクロオクタン類、アルコキシ置換シクロオクタン類、ニトロ置換シクロオクタン類などの脂環式飽和炭化水素類；窒素、アルゴン、空気、ヘリウムなどが挙げられる。前記希釈剤の使用量は特に制限されず、反応を阻害しない範囲で任意の量を選択できる。溶媒の使用量は、通常、全反応液量の10～90容量%、好ましくは20～80容量%である。

[0049] 本発明においては、このような操作を行うことにより、触媒活性の経時的な低下が少なく、かつ、原料供給を大きくした場合であっても、高い反応効率で、目的とする式(1)： R^1-O-R^2 で表されるシクロアルキルアルキルエーテルを製造することができる。

なお、式(1)中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^2 は、用いたシクロペンテン類又はシクロヘキセン類由来の、置換基を有していてもよいシクロペンチル基又は置換基を有していてもよいシクロヘキシル基である。

具体的には、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基；2-メチルーシクロペンチル基、3-エチルーシクロヘキシル基、3-sec-ブチルーシクロペンチル基、2-tert-ブチルーシクロヘキシル基等のアルキルシクロペン

チル基又はアルキルシクロヘキシル基；3-メトキシシクロペンチル基、3-エトキシシクロヘキシル基、2-sec-ブトキシシクロペンチル基、3-tert-ブトキシシクロヘキシル基等のアルコキシシクロペンチル基又はアルコキシシクロヘキシル基；3-メチルチオシクロペンチル基、3-エチルチオシクロヘキシル基、2-sec-ブチルチオシクロペンチル基、3-tert-ブチルチオシクロヘキシル基等のアルキルチオシクロペンチル基又はアルキルチオシクロヘキシル基；2-クロロシクロペンチル基、3-クロロシクロペンチル基、2-ブロモシクロヘキシル基、3-ブロモシクロヘキシル基等のハロゲン化シクロペンチル基又はハロゲン化シクロヘキシル基；等である。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。但し、本発明は実施例により何ら制限されるものではない。

[0051] (製造例1) 酸性イオン交換樹脂の脱水

市販の酸性イオン交換樹脂A（ピューロライト社製、商品名：CT276、含水量55質量%）500mLをガラスカラムに充填し、水含有量50ppmの脱水メチルアルコール5LをLHSV〔触媒単位容積当たりの液体流入速度〕 2 h^{-1} で、ガラスカラムにダウンフローで流通させてイオン交換樹脂を洗浄した。さらに純窒素1Lをガラスカラムにダウンフローで流通させて樹脂粒子間に滞留しているメチルアルコールを除去した。この脱水したイオン交換樹脂の含水量をカールフィッシャー電量滴定法で測定したところ、1.8質量%であった。得られた酸性イオン交換樹脂（以下、「脱水酸性イオン交換樹脂A」という。）を反応に使用した。

[0052] なお、カールフィッシャー電量滴定法による含水量の測定は、平沼水分測定装置（平沼産業社製、品番号：AQ-7）を使用し、発生液として、ヒドロナールR（シグマアルドリッチ社製）及びアクアライトRS-Aを、対極液として、アクアライトCN（関東化学社製）をそれぞれ使用して行った。

[0053] 同様にして、下記の強酸性イオン交換樹脂についても脱水を行い、「脱水酸性イオン交換樹脂B～F」とした。

- ・酸性イオン交換樹脂B（オルガノ社製、商品名：アンバリストAmbelyst-35、含水量55質量％）脱水処理後の含水量1.8質量％

- ・酸性イオン交換樹脂C（オルガノ社製、商品名：アンバリストAmbelyst-36、含水量55質量％）脱水処理後の含水量1.8質量％

- ・酸性イオン交換樹脂D（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンRCP-160M、含水量47質量％）脱水処理後の含水量1.5質量％

- ・酸性イオン交換樹脂E（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンPK-228、含水量40質量％）脱水処理後の含水量1.3質量％

- ・酸性イオン交換樹脂F（ランクセス社製、商品名：レバチットK 2621、含水量50質量％（旧バイエル社製、商品名：SPC118））脱水処理後の含水量1.6質量％

[0054] 酸性イオン交換樹脂A～Fの比表面積（ m^2/g ）、平均孔径（ nm ）及び総交換容量（ $\text{eq}/\text{L}-\text{R}$ ）は、カタログの値を表1に纏めた。

[0055] （実施例1）

図1（a）に示す反応装置を使用して、次の実験を行った。

直径2.54cm、長さ20cmのSUS製の反応カラム3aに、製造例1で得られた脱水酸性イオン交換樹脂Aを72ml充填し、カラム3aの全体を90℃に保温した。

一方、シクロペンテン及びメタノールの混合液（混合モル比：シクロペンテン／メタノール＝1.6／1）を貯蔵したタンク1から送液し、加熱・気化装置2aにより90℃に加熱・気化させて、常圧、90℃、GHSVが220～460 h^{-1} で、反応カラム3a内に連続的に送りこんだ。反応開始から1時間経過後、反応カラム3aの一方の出口から流出する反応液を、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

GHSV（ h^{-1} ）を変化させて生成した、シクロペンチルメチルエーテルのSTY（ $\text{kg}/\text{hr}/\text{m}^3$ ）を下記表1に示す。

[0056] (実施例 2、3、比較例 1～3)

実施例 1 において、使用する脱水酸性イオン交換樹脂を下記表 1 に記載のものに変更した他は、実施例 1 と同様にして反応を行った。各 GHSV (h^{-1}) により生成した、シクロペンチルメチルエーテルの STY ($\text{kg}/\text{hr}/\text{m}^3$) を実施例 1 と同様に下記表 1 に示す。

また、GHSV (h^{-1}) と STY ($\text{kg}/\text{hr}/\text{m}^3$) との関係を示すグラフ図を図 3 に示す。

[0057] [表1]

表1

	実施例1			実施例2			実施例3			比較例1			比較例2			比較例3		
脱水酸性イオン交換樹脂	A			B			C			D			E			F		
比表面積 m^2/g	300			450			330			500			-			400		
平均孔径 nm	600			240			240			200			-			650		
総交換容量 eq L^{-1}	5.2			5.2			5.4			4.6			2.1			1.4		
GHSV h^{-1}	220	460		220	327	460	220	460		220	327	460	220	327	460	220	327	460
STY $\text{kg hr}^{-1} \text{m}^{-3}$	83	145		88	119	154	75	140		77	98	119	34	46	58	23	30	38

[0058] 表 1 の結果から、次のことが分かる。

実施例 1～3 では、GHSV (h^{-1}) が大きくなっても高い反応性を示す (STY ($\text{kg}/\text{hr}/\text{m}^3$) の値は 75～154) ことが分かる。

一方、本発明の要件を満たしていない酸性イオン交換樹脂を使用した比較例では、比較例 1 は、流速が小さいときの反応性に差はないが、流速が大きくなると反応性が小さくなり、比較例 2 及び 3 は、流速が小さいときでも反応性が小さいことが分かる。

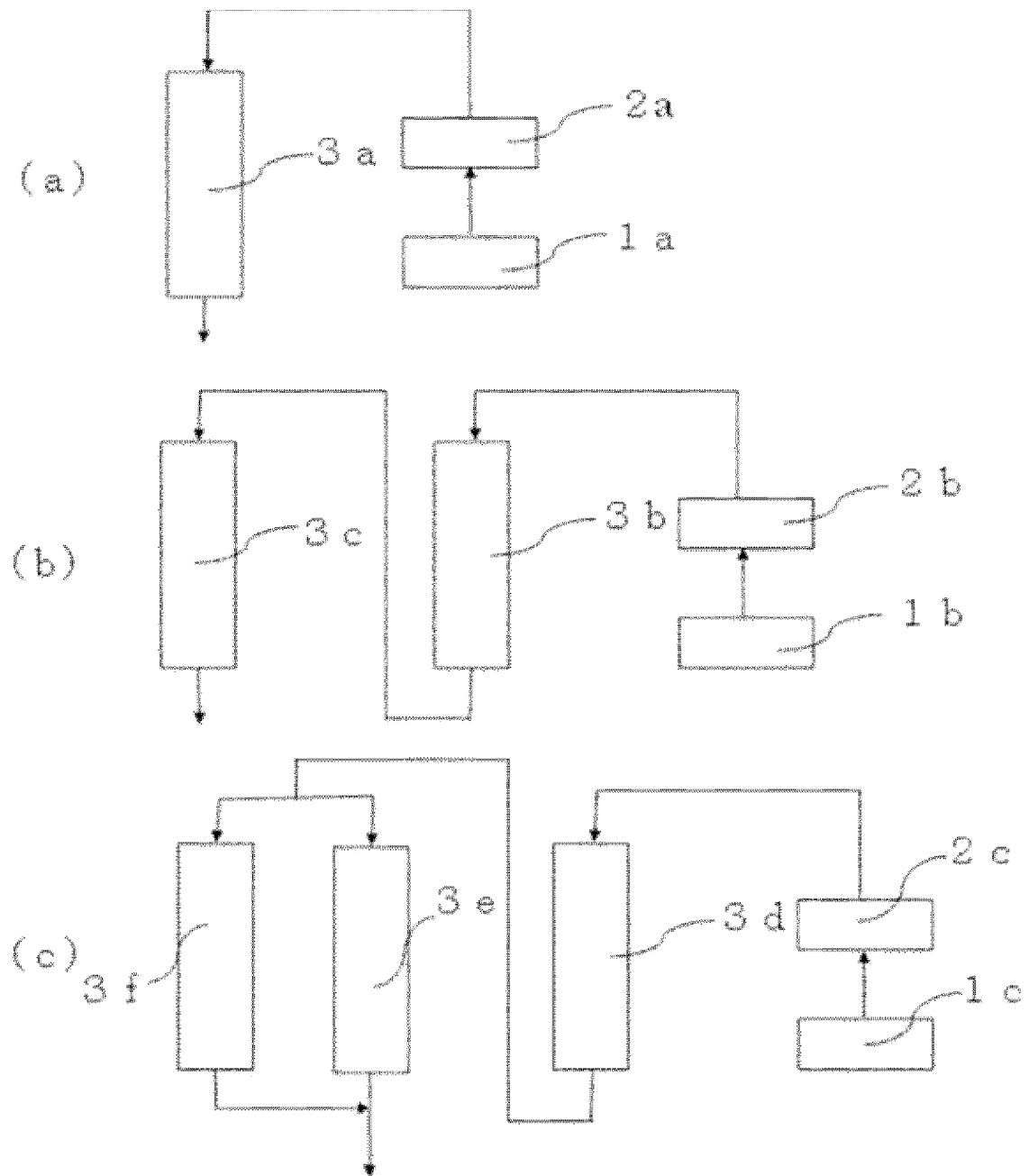
符号の説明

- [0059] 1 a、1 b、1 c、1 d . . . 貯蔵タンク
- 2 a、2 b、2 c、2 d . . . 加熱・気化装置
- 3 a、3 b、3 c、3 d、3 e、3 f、3 g、3 h . . . 反応カラム
- 4 . . . 蒸留装置
- 5 . . . 配管

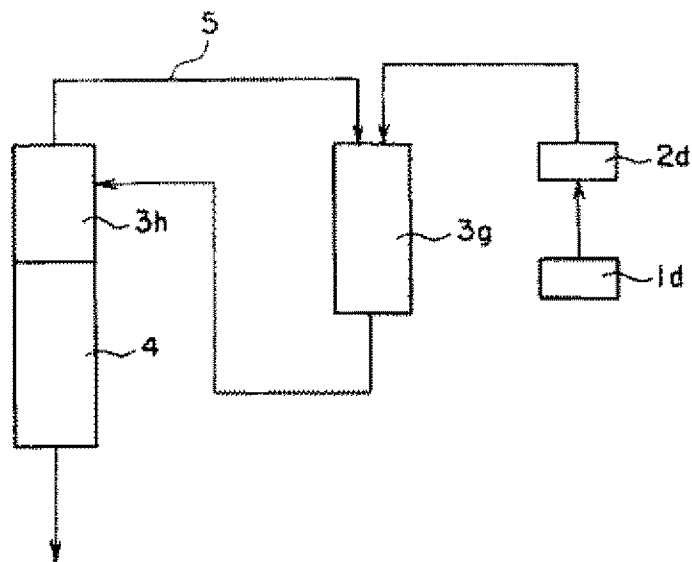
請求の範囲

- [請求項1] 酸性イオン交換樹脂の存在下に、置換基を有していてもよいシクロペンテン、又は置換基を有していてもよいシクロヘキセンと、式(2) : R^1OH (式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3～8のシクロアルキル基を表す。) で表されるアルコール化合物を気体状態で反応させる、式(1) : R^1-O-R^2 (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^2 は置換基を有していてもよいシクロペンチル基又は置換基を有していてもよいシクロヘキシル基を表す。) で表されるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法において、酸性イオン交換樹脂として、比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $20 \sim 70 \text{ nm}$ であり、且つ総交換容量が $4.8 \sim 6.0 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂であるものを用いるシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記式(1)における R^1 が炭素数1～10のアルキル基であり、 R^2 がシクロペンチル基である請求項1記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記酸性イオン交換樹脂の比表面積が、 $35 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記酸性イオン交換樹脂の総交換容量が、 $5.0 \sim 5.5 \text{ eq/L-R}$ 湿潤樹脂である請求項1に記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記酸性イオン交換樹脂の水含有量が、5質量%以下である請求項1に記載のシクロアルキルアルキルエーテル化合物の製造方法。

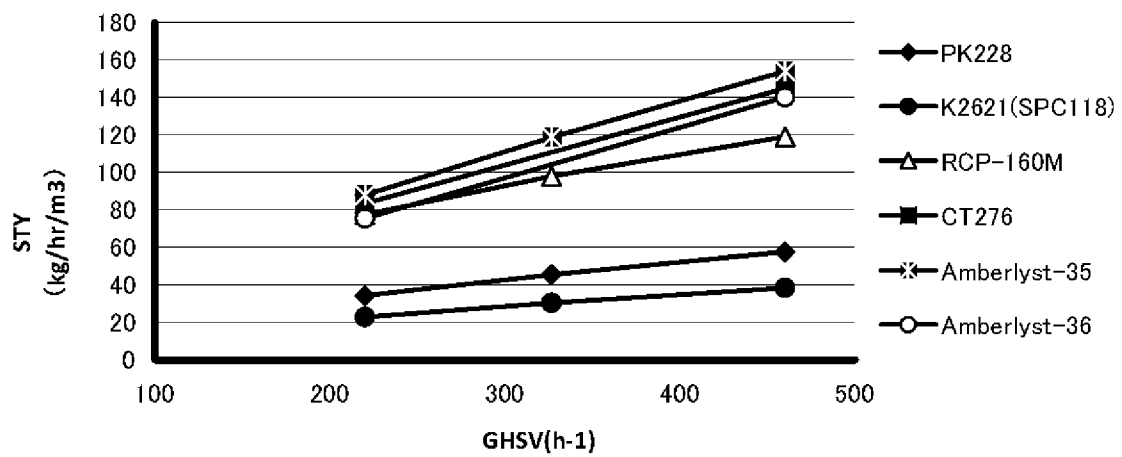
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/06(2006.01)i, C07C43/184(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C41/06, C07C43/184, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/058251 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims; paragraphs [0037], [0079] (Family: none)	1-5
A	JP 2006-206536 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0022], [0049] to [0051] (Family: none)	1-5
A	JP 2005-82510 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2014 (21.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-2067 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraph [0011] (Family: none)	1-5
A	JP 2004-300076 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; paragraphs [0070], [0073] (Family: none)	1-5
A	JP 2004-292358 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; paragraphs [0027], [0060] (Family: none)	1-5
A	WO 03/002500 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 January 2003 (09.01.2003), claims 1 to 3, 18; page 11, line 21 to page 12, line 7; page 48, preparation example 2; pages 49 to 50, preparation examples 3 to 8 & US 2005/0065060 A1 & EP 1405840 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C41/06(2006.01)i, C07C43/184(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C41/06, C07C43/184, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/058251 A1（日本ゼオン株式会社）2007.05.24 請求の範囲, [0037], [0079]（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2006-206536 A（日本ゼオン株式会社）2006.08.10 特許請求の範囲, [0022], [0049]-[0051]（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-82510 A（日本ゼオン株式会社）2005.03.31 特許請求の範囲, [0022]（ファミリーなし）	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

爾見 武志

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 5 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-2067 A (日本ゼオン株式会社) 2005. 01. 06 特許請求の範囲, [0011] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-300076 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 10. 28 特許請求の範囲, [0070], [0073] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-292358 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 10. 21 特許請求の範囲, [0027], [0060] (ファミリーなし)	1-5
A	WO 03/002500 A1 (日本ゼオン株式会社) 2003. 01. 09 請求項 1-3, 18, 第 11 頁第 21 行-第 12 頁第 7 行, 第 48 頁製造例 2, 第 49-50 頁製造例 3-8 & US 2005/0065060 A1 & EP 1405840 A1	1-5