

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月23日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030852 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 41/03 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 43/23 (2006.01)

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒
5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号
フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017024

(22) 国際出願日: 2005年9月15日 (15.09.2005)

(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2004-269360 2004年9月16日 (16.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板山 直彦
(ITAYAMA, Naohiko) [JP/JP]; 〒5640035 大阪府吹田
市中の島町4-52-C-211 Osaka (JP). 平野
喜章 (HIRANO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6638016 兵庫県
西宮市若山町9-9-109 Hyogo (JP). 山本 浩史
(YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6511513 兵庫県神
戸市北区鹿の子台北町7丁目13-10 Hyogo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC ETHER

(54) 発明の名称: 芳香族エーテル類の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an aromatic ether which comprises using a phenol and an oxirane compound as raw materials and reacting the phenol with the oxirane compound in the presence of an aromatic ether, characterized in that a catalyst having an anion-exchangeable group is used for the reaction. The process is suitable also for mass synthesis. Even when aromatic ethers which are the target compound and a by-product are present in the reaction system from the beginning, the high-quality target compound can be efficiently produced with a satisfactory selectivity while inhibiting the target compound from reacting with the starting materials to generate a by-product.

(57) 要約: 本発明に係る芳香族エーテル類の製造方法は、原料としてフェノール類とオキシラン化合物を用い、芳香族エーテル類の存在下でフェノール類とオキシラン化合物を反応させるに当たり、アニオン交換基を有する触媒を用いることを特徴とする。本発明は大量合成にも適し、また、目的化合物や副生成物である芳香族エーテル類が反応当初より混入している場合であっても、当該目的化合物と原料が反応することによる副生成物の生成を抑えつつ、高品質の目的化合物を選択率良く効率的に製造し得る。

WO 2006/030852 A1

明 細 書

芳香族エーテル類の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フェノール類とオキシラン化合物から芳香族エーテル類を製造する方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 芳香族エーテル類のうち、2-フェノキシエタノール類をはじめとするグリコールエーテルは、優れた特性を有することから各種用途に利用されている。例えば、高沸点であることから、作業環境の面で優れた溶剤として幅広い分野で使用されている。その他、乳化剤や可塑剤、接着剤組成物としても利用されている。また、ポリエステル、ポリウレタン、(メタ)アクリレート等の高分子化学品の重要原料としても用いられている。更に、当該芳香族エーテル類の殺菌作用を利用して、抗菌剤、防腐剤、化粧品組成物、パーソナルケア、香料保留剤、医薬品組成物など幅広い用途が知られている。加えて、良好な解像度、焦点深度および現像性を有し、且つ感度レジストパターン断面形状並びに保存安定性に優れた集積回路作成用レジスト組成物としての用途や、カチオン電着塗料組成物としての用途も知られている。
- [0003] この様な芳香族エーテル類の中でも特に2-フェノキシエタノールは、溶剤、乳化剤、化学品の中間原料、抗菌剤や防腐剤、化粧品などの組成物成分、パーソナルケアなどとして、これまでも様々な使用実績がある。例えば、塗料、インク、染料、染毛剤、農薬、洗浄剤、種々のエマルジョン、水性建材、乳化化粧料、可塑剤、接着剤組成物;フルオレン誘導体、ポリエステル、ポリウレタン、殺菌用試薬の各合成中間体や原料;化粧品、抗菌性低刺激化粧料、香料、防カビ剤、防虫剤、消毒剤、低温安定防腐剤、防腐医薬製剤、敏感肌用皮膚外用剤、毛髪化粧料、シャンプーやヘアリンス等の毛髪用コンディショニング組成物、口腔用組成物、日焼け止め組成物、香料分野における香料保留剤や化粧品用殺菌剤、医薬品分野における防腐医薬製剤、医療用洗剤や家庭用洗剤などの洗剤組成物;柔軟剤組成物などの用途を挙げることができる。

- [0004] 芳香族エーテル類はフェノール類とオキシラン化合物から合成されるが、無触媒では反応速度が極めて遅くまた副反応が多い。このため、芳香族エーテル類は触媒を使用して製造されている。
- [0005] 例えば、芳香族エーテル類に含まれる2-フェノキシエタノール類の製法としては、アルカリ金属塩と大量の水を用いて合成する方法が知られている(特公昭39-30272号公報)。しかしながら、大量に水を使用するとオキシラン化合物の使用効率の低下を招くのみならず、多量の工業廃水が発生する。特にフェノール類には殺菌作用を持つものが多いため、廃水が未反応フェノール類を含有している場合には、当該廃水の活性汚泥処理が困難である。
- [0006] このような理由から、芳香族エーテル類の製法としては、特公昭39-30272号公報に開示の水系プロセスではなく非水系のプロセスが求められている。
- [0007] 芳香族エーテル類の非水系プロセスによる製法としては、ハロゲン化ホスホニウム塩もしくは3級ホスフィンとハロゲン化アルキルからなる触媒(特公昭50-654号公報)や、ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム類の存在下での反応が知られている(特公昭49-33183号公報)。
- [0008] また、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の合成法としては、例えば、鉄イオンなどの遷移金属イオン触媒の存在下で、多価フェノール類にオキシラン化合物を付加させる方法が知られている(オランダ国特許第6600198号明細書)。
- [0009] しかしながら本発明者らの検討によると、この方法では、触媒である遷移金属イオンによって反応系内に存在する微量の酸素が原料の多価フェノール(カテコール)を酸化するため、キノン類が生成し易いことが判明した。このようなキノン類は、フェノール類と所謂キンヒドロロン類を形成する。このキンヒドロロン類は、生成する芳香族エーテル類の着色の原因となるため、反応工程後の精製工程での負担が大きくなり、工業的に有利な方法ではない。
- [0010] なおキンヒドロロンは、一般的に多価フェノールであるヒドロキノンと、その酸化生成物であるp-ベンゾキノンからなる分子化合物のことであるが、ここでいうキンヒドロロン類とは、多価フェノール類と、その酸化生成物であるキノン類からなる分子化合物を指す。

[0011] また、工業的プロセスで大量合成を行なうことを考慮すれば、反応終了後に未反応の原料を回収して再利用することが好ましい。ところが、原料であるフェノール類を回収する場合には、その物理的性質が類似しているなどの理由から、目的化合物や副生成物である芳香族エーテル類が混入せざるを得なかった。また、例えば同じ反応器具を用いて逐次的に製造を行なう場合には、器具に付着した前反応での芳香族エーテルが反応系に混入する場合もある。

[0012] そして従来製法では、混入した芳香族エーテル類とオキシラン化合物が更に反応するという副反応が起こり、目的化合物の収率や品質が悪化する。そのため、従来製法においては、未反応のフェノール類などの原料化合物を回収して再使用することができなかった。この原料化合物の損失は、特に大量合成の際に問題となる。

発明の開示

[0013] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フェノール類とオキシラン化合物を原料として芳香族エーテル類を製造するものであり、大量合成にも適し、また、目的化合物や副生成物である芳香族エーテル類が反応当初より混入している場合であっても、当該目的化合物と原料が反応することによる副生成物の産生を抑えつつ、高品質の目的化合物を選択率良く効率的に製造し得る方法を提供することにある。

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、特に触媒について鋭意検討を重ねたところ、アニオン交換基を有する触媒を用いることにより上記問題を全て克服できることを見出した。即ち、アルカリ触媒等を用いた従来法では、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基に対する反応選択性の差が小さいため、未反応フェノール類を回収して用いる場合、付随する芳香族エーテル類にオキシラン化合物が過剰に付加した副生成物が増加してしまう。一方、アニオン交換基を有する触媒ならば、フェノール性水酸基との反応が高選択的に進行するため、目的とする芳香族エーテル類を選択的かつ効率的に得ることが可能になる。

[0015] その上、当該触媒を使用することで、反応活性を高めて高収率で目的化合物である芳香族エーテル類を製造できる。また、実質的に水を使用しない反応条件でも反応が行えるため、オキシラン化合物の損失が少なく、且つ少ない廃水で芳香族エー

テル類を製造することが可能である。

- [0016] 本発明に係る芳香族エーテル類の製造方法は、原料としてフェノール類とオキシラン化合物を用い、芳香族エーテル類の存在下でフェノール類とオキシラン化合物を反応させるに当たり、アニオン交換基を有する触媒を用いることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 以下、本発明について詳細に説明する。本発明の芳香族エーテル類は、後述するフェノール類とオキシラン化合物を反応させることで合成可能な化合物であり、アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基を有するもの、或いはフェノール性水酸基は有さずにアルコール性水酸基を有するものが含まれる。
- [0018] 本発明方法で使用される原料のフェノール類は、固体、液体のいずれであっても良く、形態(荷姿)、純度についても特に制限はない。
- [0019] 上記フェノール類とは、分子内にフェノール性水酸基を1以上含有する芳香族化合物を意味する。芳香族化合物とは芳香環を有する化合物であり、芳香環には、シクロペンタジエン環などの非ベンゼン系芳香環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環など;非ベンゼン系芳香環とベンゼン環等が互いに縮合しているもの;これら非ベンゼン系芳香環、芳香環あるいは縮合芳香環の1以上の炭素原子が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子に置き換えられている複素芳香環(ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環など);複素芳香環が還元された飽和複素環と芳香環が縮合しているもの等が含まれる。
- [0020] 単価のフェノール類としては、フェノール;o, mまたはp-クレゾール、o, mまたはp-エチルフェノール、o, mまたはp-t-ブチルフェノール、o, mまたはp-オクチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 4-ジ-t-ブチルフェノールなどの炭化水素置換基を有するフェノール;o, mまたはp-フェニルフェノール、p-(α -クミル)フェノール、4-フェノキシフェノールなどの芳香族置換基あるいは芳香環を含む置換基を有するフェノール;o, mまたはp-ヒドロキシベンズアルデヒドなどのアルデヒド基を有するフェノール;グアヤコール、グエトールなどのエーテル結合を含む置換基を有するフェノール;p-ヒドロキシフェネチルアルコールなどのアルコール性水酸基を含む置換基を有するフェ

ノール; p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシフェニル酢酸メチルエステル、ヘプチルパラベンなどのエステル結合を含む置換基を有するフェノール; 2, 4, 6-トリクロロフェノール、2-アミノ-4-クロロフェノールなどのハロゲン基を有するフェノール; oまたはp-ニトロフェノールなどのニトロ基を有するフェノール; アミノフェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール、p-ヒドロキシフェニルアセトアミドなどの窒素原子を含む置換基を有するフェノール; α -ナフトール、 β -ナフトール; などが挙げられる。これらの中でもフェノールおよびクレゾールが好ましい。

[0021] 多価フェノール類としては、カテコール類(カテコール、プロトカテキュ酸、クロルアセチルピロカテキン、アドレナロン、アドレナリン、アポモルフィン、ウルシオール、チロン、フェニルフルオロンなど)、レゾルシノール類(レゾルシノール、オルシン、ヘキシルレゾルシンなど)、ハイドロキノン類(2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2-t-ブチルハイドロキノン、ホモゲンチジン酸エステルなど)などの2価フェノール; ピロガロール類(ピロガロール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸ラウリル、没食子酸エステル、プルプロガリンなど)、フロログルシン類(フロログルシンなど)、オキシハイドロキノン類(オキシハイドロキノンなど)などの3価フェノール; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2(β -(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、アルミノン、アトラノリン、エリトリン、カテキン、エピカテキン、イソカルタミン、クルクミン、コクラウリン、シアニジン、シリギジン、スチルベストロール、タンニン酸エステル、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン、フェノールレッド、フロリジン、ヘキセストロール、ヘマトキシリン、ペラルゴニジン、モリン、レカノール酸などのビスフェノール類; 1, 4-ジヒドロキシナフタレン、カルボニルJ酸、(R)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、(S)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、エリオクロムブラックT、 α -ビナフトール、 β -ビナフトール、 γ -ビナ

フトールなどのヒドロキシナフタレン類;1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、ロイコー1, 4-ジアミノアントラキノン、ロイコー1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、アントラヒドロキノン、アリザリン、アリザリンS、エモジン、キニザリン、ケルメス酸エステル、酸性アントラキノン染料(アリザリンサフィロールBなど)、プルプリン、プルプロキシサンチンなどのヒドロキシアントラセン類またはヒドロキシアントラキノン類;シトラジン酸;1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン;1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ヒドロキシベンジル)ベンゼン;ポリフェノール類、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、アトロメンチン、アントラキノン染料(建て染め紫)、ウスニン酸、デヒドロウルシオール、エキノクロム、オルセリン酸エステル、カルタミン、酸性媒染染料(ダイヤモンドブラックF、クロムファストネビーブルB、パラチンファストブルーなど)、ジヒドロフェニルアラニンエステル、ジロホール酸エステル、デルフィニジン、ビタミンP、フルオレセイン、ポリポル酸などの高分子系フェノール類;などが挙げられる。

[0022] これら多価フェノール類の中でも、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の原料として好ましいのは、カテコール類、レゾルシノール類、ハイドロキノン類であり、より好ましいのはカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンである。また、フェノール性水酸基が実質的に残存しない芳香族エーテル類の原料として好ましいのはビスフェノール類であり、より好ましいのはビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレンである。

[0023] 一方の原料であるオキシラン化合物とは、分子内に一つ以上のエポキシ基(三員環エーテル)を有する化合物をいう。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、ペンチレンオキシドなどの脂肪族アルキレンオキシド;スチレンオキシドなどの芳香族アルキレンオキシド;シクロヘキセンオキシドなどが好適である。これらのオキシラン化合物は、1種単独で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。好適には1種を単独で用いる。上記のオキシラン化合物の中でも、炭素数が2~4の脂肪族アルキレンオキシド、すなわち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドが好ましい。

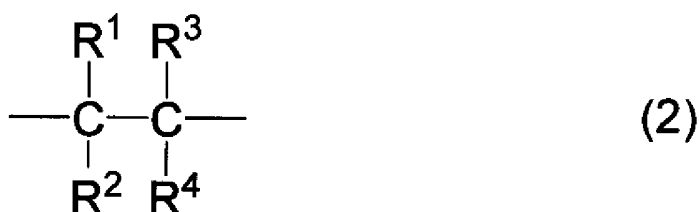
[0024] 本発明の目的化合物である芳香族エーテル類の構造は、下記一般式(1)で表される。

[0025] [化1]



[0026] 上記一般式(1)において、Zは芳香環を含む炭化水素残基であり、具体的には、フェノール類について上述した非ベンゼン系芳香環、ベンゼン環、縮合芳香環および複素芳香環を含む炭化水素残基を示す。「OH」および「O-A-OH」はZ上の水素原子を置換する基であり、mは1以上で且つn以下の整数を示し、nは1以上且つZ上の置換され得る水素原子の最大数以下の整数で、nは0以上m以下の整数を示す。Aは下記一般式(2)で示される。

[0027] [化2]



[0028] 上記一般式(2)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルキル基および／またはアリール基の場合には、各種置換基を有していてもよい。また、 R^1 (あるいは R^2)と R^3 (あるいは R^4)が環状構造(例えば、5員環や6員環など)を形成していてもよい。

[0029] 上記一般式(1)中のZの芳香環に結合した水酸基が本明細書でいう「フェノール性水酸基」であり、Aに結合した水酸基が本明細書でいう「アルコール性水酸基」である。

[0030] また、上記フェノール類の構造は、下記一般式(3)で示される。

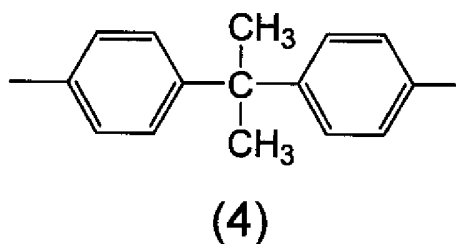
[0031] [化3]



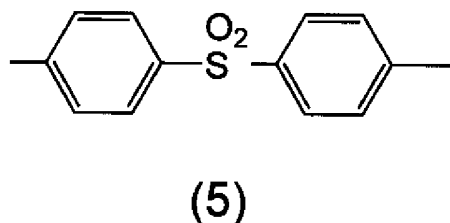
[0032] 上記一般式(3)において、Zおよびnは、上記一般式(1)と同じ意味である。また、「OH」はZ上の水素原子を置換する基である。

[0033] これらフェノール類の中でも、Zがフェニル基でn=1のもの(フェノール)、Zがメチルフェニル基でn=1のもの(クレゾール)、Zがフェニル基でn=2のもの(カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン)、Zが下記一般式(4)～(7)で示される炭化水素残基でn=2のもの{ビスフェノールA[一般式(4)]、ビスフェノールS[一般式(5)]、ビスフェノールフルオレン[一般式(6)]、ビスクレゾールフルオレン[一般式(7)]}が好ましい。

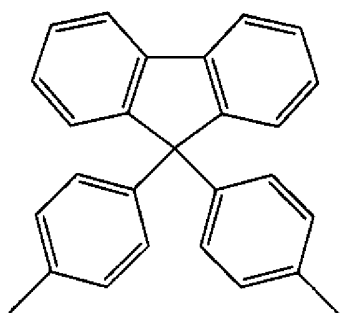
[0034] [化4]



[0035] [化5]

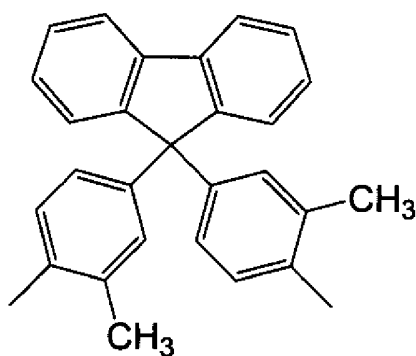


[0036] [化6]



(6)

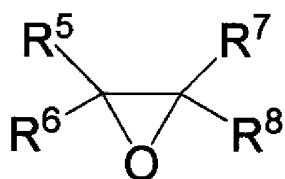
[0037] [化7]



(7)

[0038] さらに、上記オキシラン化合物の構造は、下記一般式(8)で示される。

[0039] [化8]



(8)

上記一般式(8)において、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 $R^5 \sim R^8$ がアルキル基および／またはアリール基の場合には、各種置換基を有していてもよい。また、 R^5 (あるいは R^6)と R^7 (あるいは R^8)が環状構造(例えば、5員環や6員環など)を形成していてもよい。

これらオキシラン化合物の中でも、 $R^5 \sim R^8$ が水素原子(エチレンオキシド)、 $R^5 \sim R^8$ のいずれか1つがメチル基で他の3つが水素原子(プロピレンオキシド)、 R^5 およ

び R^6 がメチル基で、 R^7 および R^8 が水素(イソブチレンオキシド)、 R^5 および R^7 がメチル基で、 R^6 および R^8 が水素(2, 3-ブチレンオキシド)であるものが好ましい。

[0040] 上記フェノール類とオキシラン化合物から製造される芳香族エーテル類としては、2-フェノキシエタノール類がある。この2-フェノキシエタノール類は、2-フェノキシエタノールを基本骨格とし、一般的な置換基を有していてもよい化合物である。一般的な置換基は特に限定されないが、例えば、 C_{1-6} アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、 C_{1-6} アルコキシ、 C_{1-6} アシルオキシ、アミノ、 C_{1-6} アルキルアミノ、ジ(C_{1-6} アルキル)アミノ、 C_{1-6} アシルアミノ、カルバモイルアミノ、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロアリールチオ、カルボキシ、ヒドロキシ、ヒドロキシイミノおよびハロゲン原子からなる群より選択されるものを挙げることができる。

[0041] 本発明方法で用いるアニオン交換基を有する触媒は、より酸性度の強い水酸基を有する化合物に対して高選択的に反応を促進するものである。つまり、本発明方法の目的化合物である芳香族エーテル類は、原料化合物であるフェノール類に含まれる1以上のフェノール性水酸基がオキシラン化合物と反応して生成するものであるため、当該反応によりアルコール性水酸基が生じるが、アルコール性水酸基の酸性度はフェノール性水酸基よりも低い。従来の触媒では、斯かる酸性度の違いを十分に反応性に反映させることができず、反応系に目的化合物が多く存在すると、この目的化合物が有するアルコール性水酸基とオキシラン化合物との反応をも促進してしまう。一方、本発明の触媒は、より酸性度の高い原料化合物に対して選択的に触媒作用を発揮できるため、効率的に主反応を触媒することができる。

[0042] この様な作用を発揮できるアニオン交換基としては、3級アミン、4級アンモニウム塩、3級ホスフィン、または4級ホスホニウム塩の各構造を有する基が挙げられ、その中でも4級アンモニウム塩構造および4級ホスホニウム塩構造を有する基が好ましい。さらには、アニオン交換基は耐熱性に優れる構造を有していることが好ましく、具体的には、以下の2構造を有することが推奨される。

[0043] 第1には、アニオン交換基が環状構造を有しているものが挙げられる。環状構造の形態としては、5員環、6員環などが好ましく、5員環がより好ましい。特に4級アンモニ

ウム塩構造を有する場合には、ピロリジン骨格、ピペリジン骨格またはピリジン骨格を有しているものが好適である。このような環状4級アンモニウム塩構造を有するアニオン交換基を含むアニオン交換樹脂としては、かかる樹脂が容易に形成される観点から、ビニルピリジンやジアリルジメチルアンモニウムクロライドによって合成されるものが推奨される。また、4級アンモニウム塩構造を有するアニオン交換樹脂としては、特開2001-354777号公報および特開2002-105138号公報に記載されているものを例示することができる。

[0044] 第2には、アニオン交換基が炭素数4以上のアルキレン鎖を介して主鎖に結合されている構造が挙げられる。

[0045] 本発明触媒は、上記第1と第2の構造の何れか一方を有するものであってもよいし、両方を有するものであってもよい。

[0046] また、上記の4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩は、一般的に陽イオン化したヘテロ原子と対をなす陰イオンを有しており、そのイオン種は特に制限されないが、例えば水酸化物イオン；フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン；有機酸のアニオン（カルボン酸アニオン、フェノキシアニオン類など）；無機酸のアニオン；などが挙げられる。無機酸のアニオンには、硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、シアニ化物イオン、炭酸イオン、チオシアニ酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン（例えばモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、リントングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンなど）などが含まれる。上記例示の陰イオン種の中でも、各種有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンが好ましい。

[0047] 本発明で使用する触媒としては、実質的に反応系に溶解しないものが好適である。反応終了後、濾過などにより容易に分離することができ、繰り返し使用できるからである。一方、従来触媒（例えば、特公昭50-654号公報や特公昭49-33183号公報に記載のものは、反応系に溶解してしまう。その結果、反応終了後でも除去できず、目的化合物である芳香族エーテル類に混入し、製品（当該芳香族エーテル類）

に悪影響を及ぼす場合がある。また、従来触媒の中には未反応の原料フェノール類と塩を形成するものがある。その場合には、塩を除去するため反応終了後に中和工程や洗浄工程を必要とする。過剰にオキシラン化合物を用いることにより当該塩の形成を抑制する方法もあるが、オキシラン化合物が過剰に付加した不純物の増加を引き起こすおそれがある。一方、実質的に溶解しない触媒であれば斯かる塩を形成することがない。

[0048] また、本発明で使用する触媒としては、上記アニオン交換基が直接或いは架橋部位を介して高分子に結合しているもの、即ちアニオン交換樹脂も好適である。斯かるアニオン交換樹脂としては、低分子アニオン交換樹脂、高分子アニオン交換樹脂のいずれも使用可能である。低分子アニオン交換樹脂の場合には、フェノール類とオキシラン化合物の反応後、触媒を分離し繰り返し使用し得るものが好ましいといった観点から、分子量500以上のものが望ましく、1000以上のものがより望ましい。

[0049] また、このアニオン交換樹脂は、原料化合物であるフェノール類自体や反応溶媒に溶解するものを用いてもよく、溶解せずに固体のまま存在するものを用いてもよいが、上述した理由により溶解しないものが好適である。溶解しないまま固体で存在する場合には、顆粒、粒子、粉末、支持体に担持された状態などを採り得る。

[0050] 以上説明したアニオン交換樹脂の具体例としては、例えば、アニオン交換基が上記第2の構造を有するものとして、三菱化学社製「ダイヤイオンTSA1200」が挙げられる。

[0051] また、耐熱性は比較的低いが、三菱化学社製「ダイヤイオンPA300シリーズ」、「ダイヤイオンPA400シリーズ」、「ダイヤイオンHPA25, 75」;DOW社製「ダウエックス」(SBR、SBR-P-C、SAR、MSA-1、MSA-2、22、マラソンA、マラソンALB、マラソンA2、モノスフィアー550A);ローム・アンド・ハース社製「デュオライト」(A113、A113LF、A113MB、A109D、A116、A116LF、A161TRSO4、A162LF、A368S、A378D、A375LF、A561、A568K、A7);ローム・アンド・ハース社製「アンバーライト」(RA400など);Reilly社製「Reillex HPQ547719」などの市販のアニオン交換樹脂も使用可能である。

[0052] 本発明方法では、フェノール類とオキシラン化合物を反応させる際に、溶媒を用い

てもよく用いなくてもよく。溶媒を用いる場合には、水溶媒、有機溶媒、これらの混合溶媒が使用できるが、フェノール類を含む廃水は活性汚泥処理が困難であることから、水以外の溶媒を使うことがより好ましい。また、溶媒を除去する必要がなく精製が容易であることから、溶媒を用いない態様が好適である。

[0053] ちなみに、本発明方法で使用する上記の触媒は、実質的に水の非存在下で、フェノール類とオキシラン化合物との反応を有利に進行させることができるため、水は不要である。ここでいう実質的な水の非存在とは、原料(フェノール類およびオキシラン化合物)に対する水の含有量が1質量%未満の状態をいい、さらに好ましくは1000ppm未満(質量基準)の状態をいう。

[0054] 本発明方法で使用し得る溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの炭素数1~6のアルコール類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの炭素数3~6のグリコールエーテル類;テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの炭素数2~6のエーテル類などが挙げられる。また、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類;シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類;酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類;ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類;エチレングリコールなどのグリコール類;ピリジン;アセトニトリル;ジメチルスルホキシド;ジメチルホルムアミド;エチレンカーボネートなどを用いることもできる。

[0055] 本発明方法における上記反応の形態は特に限定されず、例えば上記反応をバッチ方式で実施してもよく、連続方式で実施しても構わない。連続方式の場合は触媒を反応釜内に懸濁させることもでき、触媒を固定床として反応原料を通過させることで反応を進行させることもできる。また、本発明方法では、原料は反応中に均一に混合していることが好ましいが、反応できる状態にある限り2層に分離していても構わない。

[0056] 上記反応の実施に際しては、原料仕込み量、触媒量、溶媒量、反応時間および反

応温度は特に制限されず、目的とする芳香族エーテル類の構造に応じてこれらの条件を適宜選択すればよい。

- [0057] 例えば、フェノール類として多価フェノール類を用いて、フェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する場合には、以下の条件を採用することが望ましい。原料仕込み量は、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基のうち、オキシラン化合物を付加させるべきフェノール性水酸基の量に対し、オキシラン化合物の量を、モル比で0.1～2.0とすることが好ましく、経済性の観点からは、0.5～1.5とすることがより好ましい。さらに好ましくは0.9～1.2である。
- [0058] 他方、フェノール類に単価または多価のフェノール類を用いて、フェノール性水酸基をできる限り残存させずにオキシラン化合物と反応させた芳香族エーテル類を製造するには、以下の条件を採用することが推奨される。原料仕込み量は、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基量に対し、オキシラン化合物の量を、モル比で少なくとも0.9とすることが好ましい。より好ましくは0.95以上、さらに好ましくは1.0以上である。また、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基量に対するオキシラン化合物量のモル比の上限は5であることが好ましく、2であることがより好ましく、1.5であることがさらに好ましく、1.2であることが特に好ましく、1.05であることが最も好ましい。
- [0059] 触媒量、溶媒量、反応時間および反応温度は、目的とする芳香族エーテル類の構造によらず、以下の範囲内から選択することが推奨される。
- [0060] 触媒量は、触媒を含む反応液全体積に対して1～70体積%とすることが好ましく、さらに好ましくは5～30体積%である。
- [0061] 溶媒を使用する場合、その量は、原料である多価フェノール類に対して質量比で0～5とすることが好ましく、さらに好ましくは0～2.5である。
- [0062] 反応温度は50～150℃とすることが好ましく、80～120℃とすることがより好ましい。反応時間は、生産性を考慮すると1～24時間とすることが好ましく、1～12時間とすることがより好ましい。
- [0063] 上記反応終了後には、生成した芳香族エーテル類を精製することが好ましい。その方法は特に制限されないが、例えば、蒸留、抽出、晶析など一般的な方法を用いる

ことができる。但し、本発明方法により製造される芳香族エーテル類は純度が高いため、上記反応後そのまま製品とすることもでき得る。その他、触媒を用いて原料であるフェノール類を転化させて系内をフェノール類が実質的に非存在な状態とし、フェノール類が転化した後の生成物を上述の如き一般的な方法で分離しても構わない。

[0064] 本発明方法は、原料であるフェノール類とオキシラン化合物に目的化合物或いは目的化合物に類似する芳香族エーテル類が混入した場合であっても、目的化合物を効率よく合成できることを特徴の一つとする。ここで、原料に芳香族エーテル類が混入する場合としては、連続的な大量合成プロセスにおいて目的化合物が残留する場合等も考えられるが、特に、未反応のフェノール類を回収してリサイクルする場合が考えられる。即ち、上述した様な方法で目的化合物である芳香族エーテル類を分離した後、未反応のまま残ったフェノール類を回収して原料の全部または一部として用いれば、生産効率を向上させることができる。しかしこの場合には、物理的性質の類似性等から、芳香族エーテル類が混入する。

[0065] 従来技術では、混入した芳香族エーテル類に対してオキシラン化合物が過剰に付加する反応が起こり、副生成物が増加する傾向にあった。例えば、フェノール性水酸基にオキシラン化合物が1個付加した化合物のアルコール性水酸基に、さらにオキシラン化合物が付加することがある。一方、本発明方法では、前述した触媒を用いることによって、原料フェノール類とオキシラン化合物との反応を優先的に促進させることができ、副反応を抑制することが可能である。このことから、芳香族エーテル類を含有した回収フェノール類を反応系へリサイクルすることで原料フェノール類をより有効に活用できることから、目的とする芳香族エーテル類を経済的に有利に製造できる。

[0066] 本発明において、反応原料溶液中の芳香族エーテル類の割合は特に制限されないが、生産性を損なわない程度に含まれていることが好ましく、その上限は、全反応液に対して50質量%が好ましく、より好ましくは30質量%以下である。

[0067] なお、反応原料中に含まれる芳香族エーテル類は、その製造方法を特に限定するものではなく、必ずしも本発明方法により得られたものである必要はない。しかし、製造効率の観点から、本発明方法により得られたものであることが好ましい。また、原料

中に含まれる芳香族エーテル類は、本発明方法と同一のフェノール類とオキシラン化合物から製造されたものである必要はない。しかし、同じく製造効率の観点から、本発明方法で使用するフェノール類とオキシラン化合物と同一の原料から製造されたものであることが好ましい。

[0068] 蒸留法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などが挙げられるが、これらに限定される訳でない。また、晶析法としては、(1)反応終了後の反応液を冷却する、(2)目的物に対する貧溶媒を反応液に加える、(3)反応液中の溶媒を留去する、(4)反応液に徐々に加圧する、などの方法があり、これらを単独で、または組み合わせることで実施できる。

[0069] また、晶析工程に先立って、反応に使用した触媒を反応液(晶析溶液)から除去しておくことも望ましい。例えば、反応溶媒に溶解し得るアニオン交換樹脂触媒を使用した場合などでは、晶析を行った際に、当該触媒が目的化合物に含有されることがあるからである。触媒の除去方法としては、吸着、ろ過、濃縮、蒸留、洗浄などの公知の方法の中から、使用した触媒に応じて好適な方法を適宜選択すればよい。なお、触媒の残存量の目安としては、晶析溶液に含まれる粗芳香族エーテル類中、1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下である。なお、この「粗芳香族エーテル類」には、目的化合物である芳香族エーテル類の他、未反応の原料や上記反応時に生成した副生成物などの不純物も含まれている。

[0070] 上述した通り、製造された芳香族エーテル類は、用途に応じて使用上問題が無ければ、その範囲において、上記反応終了後に未反応の原料やその他の不純物を含有したままの状態でも製品として使用できる。

[0071] 芳香族エーテル類を製造するに当たり、従来から用いられている触媒としては、上述したように、アルカリ金属塩、金属水酸化物、ハロゲン化アンモニウム塩、ハロゲン化ホスホニウム塩などが知られている。しかし、これら公知の触媒を本発明に係る芳香族エーテル類の製造に用いた場合には、触媒除去工程を設けたとしても、微量の金属(例えば、上記アルカリ金属塩ではアルカリ金属、上記金属水酸化物ではこの金属)あるいはハロゲン(例えば、上記ハロゲン化アンモニウム塩および上記ハロゲン化

ホスホニウム塩では、これらのハロゲンで、具体的には、F、Cl、Br、I)が製品である芳香族エーテル類に混入することは避けられない。

- [0072] 芳香族エーテル類の用途では、物性低下の原因となることから、また環境への配慮の観点から、こうした金属やハロゲンの混入量の低減が求められている。金属の混入の許容量の上限値は100ppmであり、好ましくは50ppm、より好ましくは30ppm、さらに好ましくは10ppm、特に好ましくは1ppmである。また、ハロゲンの混入の上限値は100ppmであり、好ましくは50ppm、より好ましくは30ppm、さらに好ましくは10ppm、特に好ましくは1ppmである。金属またはハロゲンの混入量がこれらの上限値を越えると、芳香族エーテル類の使用時に、各種物性が低下する。
- [0073] これに対して本発明方法では、触媒にアニオン交換樹脂を用いるため、上記反応終了後の粗製物および精製物には不純物である金属やハロゲンの含有量が少なく、実質的に金属やハロゲンを含まない製品も製造可能である。具体的には、金属および／またはハロゲンの含有量が100ppm未満、好ましくは50ppm未満、より好ましくは30ppm未満、さらに好ましくは10ppm未満、特に好ましくは1ppm未満に抑制されているものが得られる。
- [0074] なお、本明細書でいう金属の含有量は、誘導結合プラズマ発光分析法で測定した値であり、ハロゲンの含有量は蛍光X線分析法により測定した値である。
- [0075] 具体的には、金属の含有量を測定する際には、分析装置としてセイコー電子工業株式会社製の誘導結合プラズマ発光分析装置「SPS4000」を用いる。
- [0076] また、ハロゲンの含有量の測定には、分析装置にPHILIPS社製の蛍光X線分析装置「PW2404」を用い、装置に備えられている定性分析プログラムを使用し、ハロゲン元素(F、Cl、Br、I)の標準試料と比較することにより定量する。
- [0077] なお、ハロゲンの含有量が蛍光X線分析装置の検出限界を下回るような場合は、イオンクロマトグラフィーとしてDionex社製「DX-500」を用いて測定することもできる。このイオンクロマトグラフィーでは、ハロゲンがイオン状態の場合に検出可能であるため、必要に応じてハロゲンをイオン化した後に測定を行う。測定条件は以下の通りである。
- [0078] 検出器 : CD-20(電気伝導度検出器)

カラム : AS4A-SC

ガードカラム : AG4A-SC

溶離液 : 1. 8mmol/L Na_2CO_3
1. 7mmol/L NaHCO_3

再生液 : 25mmol/L H_2SO_4

- [0079] また、本発明方法では、触媒にアニオン交換樹脂を用いるため、不純物の含有量が少なく、効率よく目的化合物を製造できる。さらに、触媒の分離が容易であるため、生成物の精製を効率的に実施することができる。未反応フェノール類の量は、該芳香族エーテル類に対して500ppm以下(質量基準、以下同じ)、好ましくは100ppm以下、より好ましくは30ppm以下に抑制することができる。また、芳香族エーテル類のフェノール性水酸基にオキシラン化合物が過剰に付加した不純物の割合は、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下とすることが可能である。
- [0080] 加えて、本発明方法では、目的化合物がフェノール性水酸基を有する芳香族エーテル類の場合も、高選択率で製造できる。例えば、2価のフェノール類であるカテコールにオキシラン化合物のエチレンオキไซด์を反応させる際には、1つのフェノール性水酸基を残存させた2-(2-ヒドロキシフェノキシ)エタノールを高選択率で得ることが可能である。この化合物では、1g当たり6mmol以上のフェノール性水酸基を有することが好ましい。なお、このフェノール水酸基の好適量は、原料フェノール類および目的とする芳香族エーテル類によって異なる。
- [0081] このようにして得られる芳香族エーテル類は、用途に応じて単独で、または他の成分と混合して使用し得る。形状や状態についても特に限定されず、固体(例えば、粉体、フレーク、顆粒など)、スラリー、溶液(例えば、有機溶媒溶液)などの形態で取り扱うことができる。
- [0082] また、芳香族エーテル類の輸送や保存の形態としては、反応終了後の粗製物、および精製物に、希釈剤や安定剤などを加えたものなどが挙げられる。例えば、フェノール性水酸基の酸化防止の観点から、不活性ガスにより気相部を置換し(通常、酸素濃度:0.01vol%以下、好ましくは0.001vol%以下)、遮光された状態とすること

が好ましい。さらには、ラジカル捕捉剤(例えば、亜リン酸または亜リン酸ジエステル10～100質量ppm程度)を共存させることも好ましい。色相悪化防止の観点からは、微酸性条件(例えば、pH6～7程度)にしておくことも推奨される。この場合、例えば、脂肪族カルボン酸(ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、グリセリン酸など、より好ましくは、低揮発性の乳酸やコハク酸など)などの有機酸を添加することができる。添加量は、好ましくは1～1000質量ppm、より好ましくは5～100質量ppm程度である。これらの添加剤(希釈剤、安定剤)の添加時期は特に制約されない。すなわち、反応工程、晶析工程、製品化工程などの工程のいずれの時期であってもよい。

[0083] 以上説明した通り、本発明方法で得られた芳香族エーテル類は、極めて高品質であることから、様々な用途が考えられる。例えば、本発明に係る芳香族エーテル類は、その構造的特性として、芳香環部分からなる親油性と、水酸基および／またはエーテル基に由来する親水性を示すことから、優れた相溶化能を有する。また、高沸点・低揮発性であることから安全性の面からも優れており、溶剤、乳化剤、洗浄剤といった用途に有用である。更に、優れた相溶化能と高沸点という特性に加え、殺菌作用を有することから、抗菌・防腐剤、化粧品組成物、香料保留剤等としても有用である。

[0084] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。但し、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0085] 実施例1

アニオン交換基を有する触媒として、ダイヤイオンTSA1200(三菱化学製の耐熱性アニオン交換樹脂、OH型含水体、40.5mL)を使用した。但し、このアニオン交換樹脂は水を含むため、目的化合物である2-フェノキシエタノール(300mL)で洗浄した後に濾過する操作を2回繰り返した(以下、これを「洗浄済触媒A」という)。以降の実験例では、この洗浄済触媒Aを同量使用した。

[0086] 次に、ガス供給管、攪拌装置および液抜きラインを備えた500mL容オートクレーブへ、フェノール(201.5g、約2.1mol)と上記洗浄済触媒Aを投入し、密閉した。脱

気操作により液中の溶存酸素を除去し、気相部を窒素で置換した後、更に窒素を加えて加圧(1.5kg/cm²)した。次いで100℃に昇温し、ガス供給管を通してエチレンオキサイド(98.8g、約2.2mol、以下、「EO」という)を2時間かけて添加した。その後、内温を100±2℃に維持して2時間反応を行なった。なお、原料として用いたフェノールとエチレンオキサイドおよび洗浄済触媒Aに含まれる2-フェノキシエタノールの合計に対する当該2-フェノキシエタノールの割合は、11.2%だった。

[0087] この反応液を、ガスクロマトグラフィーにより分析した。分析条件は以下の通りである。

[0088] 装置 : 島津製作所製、GC-15A
カラム : J&W社製、DB-1 (φ0.53mm×30m)
キャリアガス : ヘリウム
温度条件 : 70℃で5分 → 15℃/分で300℃まで昇温
→ 300℃で5分

ガスクロマトグラフィーの結果、原料フェノールの転化率(原料フェノールのうち反応したものの割合)が93.7%、フェノールのEO1付加体(2-フェノキシエタノール)の選択率(反応したフェノールのうち、EO1付加体に変換されたものの割合)は97.5%、フェノールのEO2付加体(2-フェノキシエタノールの水酸基へ、EOが更に付加した化合物)の選択率は2.3%であった。

[0089] この様に、フェノール類とオキシラン化合物を反応させて芳香族エーテル類を合成するに当たって、触媒としてアニオン交換樹脂を用いれば、反応当初から目的化合物である芳香族エーテル類が混入している場合であってもEO2付加体の生成が抑制され、EO1付加体を効率よく合成できることが明らかになった。

[0090] 実施例2

フェノールとEOを原料として2-フェノキシエタノールを合成した場合に、残存するフェノールを回収し、これを原料の一部として用いることを想定して、目的化合物である2-フェノキシエタノールを更に反応系へ添加して合成を行なった。

[0091] 原料としてフェノール(182.7g、約1.9mol)とEO(89.8g、約2.0mol)を用い、更に2-フェノキシエタノール(30.0g)を添加し、100±2℃で3時間反応させた以

外は、上記実施例1と同様の反応を行なった。この場合、反応系に当初から存在する2-フェノキシエタノール(洗浄済触媒Aに含まれているものと新たに添加したものとの合計)の割合は、フェノール、EO、全2-フェノキシエタノールの合計に対して約19.1質量%である。なお、アニオン交換樹脂も上記実施例1と同様の前処理を行なって、同量を使用した。

[0092] 反応終了後、上記実施例1と同様のガスクロマトグラフィー分析を行なったところ、原料フェノールの転化率は97.0%、フェノールのEO1付加体の選択率は97.3%、フェノールのEO2付加体の選択率は2.6%だった。従って、本発明方法によれば、原料フェノールとして回収したものを用い、目的化合物である2-フェノキシエタノールが当初から反応系に存在する場合であっても、EO2付加体の生成を抑制しつつ、2-フェノキシエタノールを効率よく合成できることが実証された。

[0093] 比較実施例1

原料であるフェノールとして回収したものを用いることを想定して、当初から反応系に目的化合物である2-フェノキシエタノールを添加して反応を行なうに当たり、触媒としてアニオン交換樹脂ではなく水酸化ナトリウムを用いて実験を行なった。

[0094] 上記実施例1と同様の500mL容オートクレーブへ、フェノール(172.8g、約1.8mol)、2-フェノキシエタノール(108.5g)および水酸化ナトリウム(0.2635g)を投入し、密閉した。この場合、反応系に当初から存在する2-フェノキシエタノールの割合は、フェノール、EO、2-フェノキシエタノールの合計に対して約29.6質量%である。脱気操作により液中の溶存酸素を除去し、気相部を窒素で置換した後、更に窒素を加えて加圧(1.5kg/cm²)した。次いで140℃に昇温し、ガス供給管を通してEO(84.7g、約1.9mol)を2時間かけて添加した。その後、内温を140±5℃に維持して1時間反応を行なった。

[0095] EOの添加終了直後に上記実施例1と同様のガスクロマトグラフィー分析を行なったところ、原料フェノールの転化率は87.6%、フェノールのEO1付加体の選択率は94.8%、フェノールのEO2付加体の選択率は4.7%だった。また、反応終了後における分析では、原料フェノールの転化率は99.0%と原料は消費されているものの、フェノールのEO1付加体の選択率は94.2%、フェノールのEO2付加体の選択率は

5. 2%であった。

[0096] 実施例3

上記実施例2と同様に、原料であるフェノールとして回収したものをを用いた場合を想定して、当初から目的化合物である2-フェノキシエタノールを反応系に添加して、合成を行なった。原料としてフェノール(146. 2g、約1. 6mol)とEO(71. 9g、約1. 6mol)を用い、更に2-フェノキシエタノール(90. 1g)を添加した以外は上記実施例1と同様の反応を行なった。この場合、反応系に当初から存在する2-フェノキシエタノール(洗浄済触媒Aに含まれているものと新たに添加したものとの合計)の割合は、フェノール、EO、全2-フェノキシエタノールの合計に対して約39. 0質量%である。

[0097] 反応終了後、上記実施例1と同様のガスクロマトグラフィー分析を行なったところ、原料フェノールの転化率は94. 8%、フェノールのEO1付加体の選択率は97. 2%、フェノールのEO2付加体の選択率は2. 7%だった。

[0098] 実施例4

工業的な大量合成を志向して、さらに大容量で合成実験を行なった。

[0099] アニオン交換基を有する触媒として、ダイヤイオンTSA1200(三菱化学製の耐熱性アニオン交換樹脂、OH型含水体、810. 0mL)を使用した。上記実施例1と同様に、当該アニオン交換樹脂を目的化合物である2-フェノキシエタノール(約6670mL)で洗浄した後に濾過する操作を2回繰り返すことによって、水分を除去した。以下、これを洗浄済触媒Bという。

[0100] 次に、ガス供給管、攪拌装置および液抜きラインを備えた10L容オートクレーブへ、フェノール(4021g、約42. 7mol)と上記洗浄済触媒Bを投入して密閉した。脱気操作により液中の溶存酸素を除去し、気相部を窒素で置換した後、更に窒素を加えて加圧(1. 5kg/cm²)した。次いで100℃に昇温し、ガス供給管を通してEO(1976g、約44. 9mol)を6時間かけて添加した。その後、内温を100±2℃に維持して2時間反応を行なった。なお、反応系に当初から存在する2-フェノキシエタノール(洗浄済触媒Bに含まれるもの)の割合は、フェノール、EO、2-フェノキシエタノールの合計に対して約12. 6質量%である。

- [0101] この反応液を、ガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、原料フェノールの転化率は99.3%、フェノールのEO1付加体の選択率は96.9%、フェノールのEO2付加体の選択率は2.9%だった。その後、残存するフェノール濃度が88ppmになるまで熟成を行なった。
- [0102] 次いで、アニオン交換樹脂を除去した後、得られた濾液(2012g)を3L容のガラス製蒸留フラスコへ投入し、段数10段のオルダーショー型蒸留塔を用いて、トップ圧力2kPa、ボトム温度148～181℃で蒸留を行なった。初留として、99.9%のフェノールのEO1付加体と643ppmのフェノールを含む留分178gを回収した。その後、2-フェノキシエタノール留分1546gを得た(蒸留収率:76.8%)。得られた2-フェノキシエタノールを吸光光度計(島津製作所社製、UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER「UV-1600」)により分析したところ、純度99.9%、フェノール含有量18ppmだった。

産業上の利用可能性

- [0103] 本発明方法によれば、フェノール類とオキシラン化合物を反応させて芳香族エーテル類を合成するに当たり、触媒としてアニオン交換基を有する触媒を使用することによって、原料中に芳香族エーテル類が混入する場合であっても、副反応の生成を抑えて、目的の構造を有する芳香族エーテル類を効率よく製造できる。よって、未反応のフェノール類を回収し原料として用いる場合等に、芳香族エーテル類が混入しても、目的化合物の効率的な製造が可能になり経済的である。
- [0104] 従って、本発明に係る製造方法は、芳香族エーテル類の工業的プロセスにおける大量合成に適するものとして、産業上極めて有用である。
- [0105] 本願は、2004年9月16日に日本特許庁へ提出された特願2004-269360に基づくものであり、当該基礎出願の内容は、参照により本願明細書中に組み込むことができる。

請求の範囲

- [1] 芳香族エーテル類を製造する方法であって、
原料としてフェノール類とオキシラン化合物を用い、
芳香族エーテル類の存在下でフェノール類とオキシラン化合物を反応させるに当たり、アニオン交換基を有する触媒を用いることを特徴とする方法。
- [2] 上記触媒がアニオン交換樹脂である請求項1に記載の方法。
- [3] 原料中に存在する芳香族エーテル類と、目的化合物である芳香族エーテルとが、
同一のフェノール類とオキシラン化合物との組合わせからなる化合物である請求項1
または2に記載の方法。
- [4] 上記フェノール類が単価フェノールである請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [5] 上記フェノール類がフェノールまたはクレゾールである請求項1～3のいずれかに
記載の方法。
- [6] 上記オキシラン化合物がエチレンオキサイド、プロピレンオキシド、イソブチレンオ
キシドまたは2, 3-ブチレンオキシドである請求項1～5のいずれかに記載の方
法。
- [7] 上記オキシラン化合物がエチレンオキシドである請求項1～5のいずれかに記載
の方法。
- [8] 2-フェノキシエタノール類を製造するものである請求項1～7のいずれかに記載の
方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/03(2006.01) , **C07C43/23**(2006.01) , **C07B61/00**(2006.01)

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)

C07C41/03(2006.01) , **C07C43/23**(2006.01) , **C07B61/00**(2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X	JP 2002-326969 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 November, 2002 (15.11.02), Examples 6 to 8 (Family: none)	1-8
P, X	JP 2004-352706 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; examples & US 2004/181099 A1	1-8

☐ 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
10 November, 2005 (10.11.05)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C07C41/03** (2006.01), **C07C43/23** (2006.01), **C07B61/00** (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. **C07C41/03** (2006.01), **C07C43/23** (2006.01), **C07B61/00** (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-326969 A (株式会社日本触媒) 2002.11.15, 実施例 6-8 (ファミリーなし)	1-8
P, X	JP 2004-352706 A (株式会社日本触媒) 2004.12.16, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2004/181099 A1	1-8

☐ 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

10.11.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

吉良 優子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3036