

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5123852号

(P5123852)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 7 D 303/14 (2006.01)

C O 7 D 303/14

C O 7 D 301/02 (2006.01)

C O 7 D 301/02

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-521249 (P2008-521249)	(73) 特許権者	000000918
(86) (22) 出願日	平成19年6月14日 (2007.6.14)		花王株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/061992		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(87) 国際公開番号	W02007/145278		〇号
(87) 国際公開日	平成19年12月21日 (2007.12.21)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成22年3月12日 (2010.3.12)		弁理士 大谷 保
(31) 優先権主張番号	特願2006-165733 (P2006-165733)	(74) 代理人	100081765
(32) 優先日	平成18年6月15日 (2006.6.15)		弁理士 東平 正道
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	宇野 満
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリシドールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量を、アルカリによる中和、又は吸着処理により1500質量ppm以下に低減する工程、及び(2) グリセリンカーボネートを用いてグリシドールを得る工程、を有するグリシドールの製造方法。

【請求項2】

グリセリンカーボネートが、グリセリンと尿素とから酸触媒存在下で得られたものである、請求項1記載のグリシドールの製造方法。

【請求項3】

工程(2)で用いられるグリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量が1000質量ppm以下である、請求項1又は2に記載のグリシドールの製造方法。

【請求項4】

弱酸性を呈する塩が、亜鉛イオン、マグネシウムイオン及びマンガンイオンから選ばれる少なくとも一種のカチオンからなる、硫酸塩、スルホン酸塩又はトリフルオロメタンスルホン酸塩である、請求項1～3のいずれかに記載のグリシドールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリセリンカーボネートを用いてグリシドールを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グリセリンカーボネートからグリシドールを製造する場合、無触媒でも熱的脱炭酸により反応は進行するが、硫酸ナトリウム等の中性塩を用いることが望ましいことが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

一方、グリセリンカーボネートを製造する方法としては、ホスゲンを用いる方法の他に、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等とグリセリンとの交換反応によって製造する方法、グリセリンと尿素から得る方法等が知られている。このうち、グリセリンと尿素を用いる方法は、簡便かつ安価にグリセリンカーボネートを得ることができるが、この場合、無触媒でも反応は進行するが、硫酸亜鉛や硫酸マグネシウムのようなルイス酸を触媒に用いるとグリセリンカーボネートが高収率で得られることが知られている（例えば、特許文献3参照）。

10

【0003】

【特許文献1】米国特許第2856413号明細書

【特許文献2】特開平6-157509号公報

【特許文献3】ヨーロッパ出願公開第0955298号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、このような酸触媒を用いて得られた粗グリセリンカーボネートを原料として、公知の方法でグリシドールを製造しようとした場合、ほとんどグリシドールを生成することができなかった。

20

本発明は、グリセリンカーボネートを原料として、高収率でグリシドールを製造することができるグリシドールの製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、（1）グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量を1500質量ppm以下に低減する工程、及び（2）グリセリンカーボネートを用いてグリシドールを得る工程、を有するグリシドールの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0006】

30

本発明の製造方法によれば、例えばグリセリンと尿素から得られたグリセリンカーボネートを原料としてグリシドールを製造する場合にも、グリセリンカーボネート中に含まれる弱酸性を呈する塩の含有量を低減することで、高収率でグリシドールを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、（1）グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量を1500質量ppm以下に低減する工程、及び（2）グリセリンカーボネートを用いてグリシドールを得る工程、を有するグリシドールの製造方法に関する。以下、各工程について説明する。

40

【0008】

工程（1）

本発明においては、グリセリンカーボネートをグリシドール製造の原料物質として用いる際、得られるグリシドールの収率を高める点から、グリセリンカーボネートと併存する弱酸性を呈する塩の含有量を低減する工程（1）を設ける。

ここで「弱酸性を呈する塩」とは、塩基性イオンと、これに対し解離性が高い酸性イオンとの間で形成される塩をいい、具体的には、硫酸イオン、スルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン等と、アルカリ金属イオン等の強塩基性カチオンを除いたカチオンとの間で形成される塩を示す。ここで

50

、カチオンとしては、具体的には遷移金属イオンや、亜鉛イオン、マグネシウムイオン等が挙げられるが、例えば収率向上の観点から、亜鉛イオンや、マグネシウムイオン、マンガニオンが好ましい。従って、例えば、硫酸ナトリウム（強酸強塩基の塩）や炭酸アンモニウム（弱酸弱塩基の塩）は、本発明における弱酸性を呈する塩には含まれない。

本発明においては、弱酸性を呈する塩として、収率向上の観点から、硫酸塩、スルホン酸塩又はトリフルオロメタンスルホン酸塩が好ましく、これらのうち、亜鉛イオン、マグネシウムイオン及びマンガニオンから選ばれる少なくとも一種のカチオンからなるものがより好ましい。

【0009】

グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量を低減する方法としては特に限定はされないが、例えば、グリセリンカーボネートから蒸留により弱酸性を呈する塩を低減する方法、アルカリにより弱酸性を呈する塩を中和して低減する方法、吸着剤を用いた吸着処理により弱酸性を呈する塩を除去して低減する方法、再沈殿／ろ過による除去により低減する方法等が挙げられ、これらのうち、収率の点から、本発明においては、上記蒸留による方法、中和による方法、吸着処理による方法が好ましい。

10

【0010】

上記蒸留により弱酸性を呈する塩を低減する方法においては、蒸留は公知の蒸留方法に従って行えばよく、その形式としては、例えば、蒸発、連続式蒸発、回分式単蒸留、連続式単蒸留、回分式精留、連続式精留、分子蒸留等がいずれも用いられる。これらは単独で若しくは2種以上を組み合わせで行うことができる。また、蒸留に用いる装置も特に限定されるものではなく、通常の蒸留装置がいずれも使用でき、蒸留の条件についても、低減する塩の種類等にとり適宜選択可能である。

20

【0011】

アルカリにより弱酸性を呈する塩を中和して低減する方法においては、弱酸性を呈する塩の種類等に応じてアルカリ剤を使用することができ、アルカリ剤としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。中和処理の方法としては、特に制限はないが、例えば過剰量のアルカリをグリセリンカーボネートと共に存在させるなどの方法で行うことができる。この際、攪拌や加熱により、中和の効率を上げることは任意である。また、沈殿物が生じる場合は、その後に濾過処理等を行うことによりこれを分離除去することができる。

30

【0012】

また、吸着剤を用いた吸着処理により弱酸性を呈する塩を除去して低減する方法においては、吸着剤として、強酸性カチオン交換樹脂、弱酸性カチオン交換樹脂などの有機系吸着剤やヒドロタルサイトなどの無機系吸着剤等のカチオン吸着剤を使用することができる。吸着処理方法としては特に制限はないが、例えば、上記吸着剤をグリセリンカーボネートと共に存在させて行うことができる。この際、攪拌や加熱により、吸着の効率を上げることは任意である。その後に濾過処理等を行うことにより吸着剤を分離除去することもできる。

上記蒸留、中和、吸着等のいずれの方法においても、グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の含有量が後述の量となるように、その処理条件を適宜選択することができる。

40

【0013】

上記弱酸性を呈する塩の含有量を低減する工程（1）はグリセリンカーボネートに対して行うことができ、それにより予め弱酸性を呈する塩を低減したグリセリンカーボネートを工程（2）の原料物質として用いることができる。また、工程（1）は、工程（2）でグリシドールを製造する際に弱酸性を呈する塩を除去しながら反応させる等、工程（2）の反応中に行うこともできる。

【0014】

グリセリンカーボネート中に含まれる弱酸性を呈する塩は、例えば、グリセリンカーボネートを製造する際に使用する触媒によって異なり、該触媒としては、硫酸塩、及びこれ

50

と尿素分解物との塩からなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。具体的には、硫酸亜鉛や硫酸マグネシウム等の弱酸性を呈する塩等が挙げられ、例えば、触媒として硫酸亜鉛を用いた場合には、硫酸亜鉛そのものの他に、これと尿素分解物との塩、例えば、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、または硫酸亜鉛とアンモニアの複塩等も含まれる。本発明は、グリセリンカーボネートを製造する際の上記触媒の使用により生じた弱酸性を呈する塩に対し、好ましく適用することができる。

【0015】

グリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の低減は、グリシドールの反応収率の観点から、工程（２）の原料グリセリンカーボネートに対して、弱酸性を呈する塩の含有量で1500質量ppm以下とすることが求められる。また、1000質量ppm以下となるまで行うことが好ましく、より好ましくは500質量ppm以下、より好ましくは300質量ppm以下、更に好ましくは1～200質量ppmとなるまで行う。特に、硫酸塩の低減の場合は、500質量ppm以下となるまで、特に300質量ppm以下となるまで、更に1～200質量ppmとなるまで行うことが好ましい。

10

【0016】

工程（２）

工程（２）は、グリセリンカーボネートを用いてグリシドールを得る工程であるが、グリセリンカーボネートとしては、工程（１）で弱酸性を呈する塩を上記の量に低減したものをを用いることが好ましい。具体的には、このような原料グリセリンカーボネートとしては、予め弱酸性を呈する塩を低減したグリセリンカーボネートを用いることもできるが、弱酸性を呈する塩の低減を行わないグリセリンカーボネートを用いる場合は、工程（２）の反応中に弱酸性を呈する塩の低減を行うことができる。

20

【0017】

工程（２）のグリシドールを製造する反応としては、公知の方法、すなわち通常の前炭酸反応等を使用することができる。上記反応は、触媒は特に用いなくても可能であるが、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩等の中性塩等を触媒として用いることが、反応を良好に進行せしめるうえで好ましい。この場合、使用する触媒量としては、通常、グリセリンカーボネートに対し0.1～10モル％、更に1～7モル％であることが好ましい。

【0018】

工程（２）における反応温度、反応圧力については、特に制限はないが、100～300℃、更に125～275℃の温度及び0.1～500kPa、更に0.3～200kPaの圧力で行うことが好ましい。工程（２）中で、弱酸性を呈する塩の低減処理を行う場合も、上記反応条件と同様に行うことができる。

30

【0019】

本発明において、グリセリンカーボネートとしては、ホスゲンを用いて製造する方法、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等とグリセリンとの交換反応によって製造する方法、グリセリンと尿素から得る方法等、いずれの方法によって得られたものも使用できるが、簡便かつ安価にグリセリンカーボネートを得る観点から、グリセリンと尿素から得られるグリセリンカーボネートが好ましく、この場合、前記触媒を用いて得られるグリセリンカーボネートを使用することにより、本発明の効果をより顕著に発現することができる。

40

以下、グリセリンと尿素からグリセリンカーボネートを得る工程について簡単に説明する。

【0020】

この工程においては、比較的安価なグリセリンと尿素を原料とし、これらを反応させるだけで容易にグリセリンカーボネートを製造することができる。本工程において、グリセリンと尿素の仕込み比は、グリセリンに対し尿素を0.2～2.0モル倍量、特に0.5～1.5モル倍量用いるのが好ましい。

【0021】

50

上記反応は、特に触媒を用いなくても可能であるが、硫酸亜鉛や硫酸マンガン等のルイス酸触媒を用いることが、反応を良好に進行させるうえで好ましい。この場合、使用する触媒量は、グリセリンに対し0.001～10モル%であることが好ましい。

本発明においては、上記触媒が弱酸性を呈する塩に該当するため、上記触媒を用いた系が、本発明の効果を顕著に得るうえで好ましい実施態様である。

【0022】

上記工程においては、カーボネートの収率向上の観点から、原料グリセリンとして十分に脱水したものをを用いることが好ましく、硫酸マグネシウム等の脱水剤を反応時に用いることも好ましい。

また発生するアンモニアを効率良く除去する点から、窒素を流通させる方法や減圧下で反応させる方法を用いることが好ましい。流通させる窒素の量はアンモニアや余分な水分が除去できるのであれば特に限定されず、窒素はグリセリン液相中に導入させることが好ましい。減圧下で反応を行う場合は、1～200kPaの範囲の圧力下で行うことが好ましい。また、反応温度は80～160℃であることが好ましく、100～160℃であることが更に好ましい。

本発明において、上記のようにして得られたグリセリンカーボネートは工程(1)に好適に用いられる。

【実施例】

【0023】

以下に、実施例等を挙げて本発明を更に具体的に示すが、本発明の実体は、以下の実施例等には限定されない。

参考例1

グリセリンカーボネートの合成

300mL容4つ口フラスコにグリセリン102g(1.1mol)及び尿素61g(1mol)、及び硫酸亜鉛1水和物3.6g(0.02mol)を仕込み、2.7kPaに減圧し、150℃まで徐々に昇温した。反応が進行するとアンモニアガスが発生してくるため、リン酸で中和しながら行った。反応温度150～160℃で2時間熟成した後、冷却し、不溶部をろ別し、グリセリンカーボネートを110g得た。得られたグリセリンカーボネート中に弱酸性を呈する塩は、12000質量ppm含有されていた。以下、弱酸性を呈する塩の含有量は、イオンクロマトグラフィーにより、検出される硫酸イオンを測定して求めた。以下同様である。

【0024】

実施例1

300mL容4つ口フラスコに参考例1で得たグリセリンカーボネートを80g仕込み、150～170℃、真空度0.13～0.27kPaでグリセリンカーボネートを蒸留し、グリセリンカーボネート(蒸留品)58gを得た。得られたグリセリンカーボネート中の弱酸性を呈する塩の量は100質量ppmであった。

続いて4つ口フラスコに蒸留したグリセリンカーボネート40gと無水硫酸ナトリウム4gを入れ0.4kPaで徐々に180℃まで昇温したところ、グリシドールが留出した。180℃で3時間攪拌を続け、グリシドール16gを得た(単離収率62%)。

【0025】

実施例2

300mL容4つ口フラスコに参考例1で得たグリセリンカーボネート40gと炭酸水素ナトリウム4gを仕込み、0.4kPaで徐々に155℃まで昇温したところ、グリシドールが留出した。155℃で3時間攪拌を続け、グリシドールを9.8g得た(単離収率39%)。

【0026】

実施例3

300mL容4つ口フラスコに参考例1で得たグリセリンカーボネート40gと酸吸着物質であるハイドロタルサイト(商品名:キョーワード500、キョーワ化学製)4gを

仕込み、0.4 kPaで徐々に160℃まで昇温したところグリシドールが留出した。160℃で4時間攪拌を続け、グリシドールを11 g得た（単離収率45%）。

【0027】

実施例4

300 mL容4つ口フラスコに無水硫酸ナトリウムを4 g入れ、0.4 kPaで200℃まで昇温した。その後、弱酸性を呈する塩を含有しないグリセリンカーボネート（東京化成特級）40.0 gを1時間かけて滴下した。反応させながら留出するグリシドールを回収した。滴下終了後、200℃で1時間熟成し、最終的にグリシドールを19.8 g得た（単離収率79%）。

【0028】

10

実施例5

300 mL容4つ口フラスコに無水硫酸ナトリウムを4 g、無水硫酸亜鉛を0.01 g（250 ppm対グリセリンカーボネート）入れ、0.4 kPaで200℃まで昇温した。その後、弱酸性を呈する塩を含有しないグリセリンカーボネート（東京化成特級）40.0 gを1時間かけて滴下した。反応させながら留出するグリシドールを回収した。滴下終了後、200℃で1時間熟成し、最終的にグリシドールを16.6 g得た（単離収率66%）。

【0029】

比較例1

300 mL容4つ口フラスコに参考例1で得たグリセリンカーボネート35 gと無水硫酸ナトリウム3.5 gを仕込み、0.4 kPaで徐々に180℃まで昇温した。3時間攪拌を続けたが、グリシドールは全く得られなかった。その後、反応温度を200℃まで昇温した更に2時間攪拌したが、グリシドールは得られなかった（単離収率0%）。

20

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明の製造方法によれば、グリシドールを高収率で製造することができ、得られるグリシドールは、ポリグリセリンやポリグリセリン脂肪酸エステル等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥津 宗尚
和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

審査官 深谷 良範

(56)参考文献 特開2 0 0 0－2 4 7 9 6 7 (J P, A)
特開平0 6－1 5 7 5 0 9 (J P, A)
米国特許第0 2 8 5 6 4 1 3 (U S, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C07D 301/, 303/
REGISTRY/CAPLUS(STN)